



Universidad Carlos III de Madrid (EPS)

Ingeniería Superior Industrial

Proyecto Fin de Carrera

Propiedades ópticas de nanoshells
semiconductoras II-VI: efecto de
temperatura y tamaño

Pedro Rodríguez Rodríguez

Tutor: Rosa María de la Cruz Fernández

Directores: Rosa María de la Cruz Fernández

Clement Kanyinda-Malu Kabiena

Julio 2012

Agradecimientos:

Quiero agradecer a Dra. Rosa María de la Cruz por su inestimable ayuda desde que nuestros caminos se cruzaron en física de materiales, donde me enseñó las virtudes de la física cuántica y fue precursora de este proyecto. Su trabajo y determinación son incombustibles y contagian a los demás, su comprensión, paciencia y bondad han hecho posible la satisfactoria finalización de este proyecto.

Gracias también a Dr. Clément Kanyinda-Malu por su ayuda e ideas brillantes en el desarrollo del proyecto.

Ambos me habéis enseñado que la física es fácil, incluso para un ingeniero, siempre y cuando tenga buenos maestros que le guíen en el “nano-camino” de la física.

Gracias a F. Javier Clarés e Irene López por la ayuda y las claves aportadas a este proyecto.

También agradecer la cálida acogida de todo el departamento de física.

Gracias a mi familia, concretamente, a mi madre, que ha sufrido y disfrutado en cada etapa de este largo camino en la misma forma o, más, en la que yo sufría y disfrutaba, mi padre que con su silencio aprobador y confianza infinita en mí, nunca me ha hecho dudar de mis decisiones, y mi hermana que ha sido esa vocecilla que te anima a divertirse, sin la cual, no podría haber tenido las energías suficientes para hacer posible este trabajo.

Por último gracias a mis amigos los cuales han sido fuente inagotable de satisfacción y alegrías, las cuales, son necesarias para llevar una vida de trabajo y esfuerzo.

Muchas gracias a todos y os deseo lo mejor.

Pedro



Índice.

Capítulo 1. Objetivos y motivación del trabajo.	1
Capítulo 2. Nanoestructuras semiconductoras de baja dimensionalidad. Tipos y aplicaciones. ...	4
2.1. Heteroestructuras semiconductoras: Generalidades.....	4
2.2. Tipo de heteroestructuras: Puntos cuánticos y nanoshells.	9
2.2.1. Introducción.	9
2.2.2. Descripción de la estructura de nanoshell y tipos de nanoshells en función del gap de energía.	11
2.3. Aplicaciones de heteroestructuras.....	13
2.3.1. Transistores.	13
2.3.2. Biomarcadores.	13
2.3.3. Sondas de temperatura ópticas.....	14
Capítulo 3. Función dieléctrica: Aplicación a nanoshells.	15
3.1. Introducción. Fenómeno de polarización y vector desplazamiento.	15
3.1.1. Fenómeno de polarización.....	15
3.1.2. Vector inducción eléctrica.....	17
3.2. Función dieléctrica de un punto cuántico con confinamiento de los portadores de carga: Modelo de Webb.	18
3.3. Función dieléctrica para un nanoshell aislada.	20
3.3.1. Función dieléctrica del core sin contribución de fonones.	20
3.3.2. Función dieléctrica del shell.	20
3.3.3. Función dieléctrica de un nanoshell aislada con contribución de fonones.	20
3.3.4. Función dieléctrica de una distribución de nanoshells teniendo en cuenta el efecto de la temperatura.	21
Capítulo 4: Fonones. Generalidades y dependencia con la temperatura.	23
4.1. Generalidades.	23
4.2. Dependencia del scattering electrón-fonón con la temperatura.	27
Capítulo 5. Dispersión de luz por nanoshells y distribución de nanoshells.....	28
5.1. Introducción.	28
5.2. Teoría de Mie para un nanoshell.	29
5.2.1. Introducción.	29
5.2.2. Teoría cuasiestática en nanoshells.	30
5.3. Teoría de Maxwell-Garnett para una distribución de nanoshells.....	32
5.3.1. Introducción.	32



5.3.2. Reglas de mezcla y la fórmula de Maxwell-Garnett.	33
Capítulo 6. Propiedades ópticas de nanoshells semiconductoras II-VI aisladas: Resultados y discusión.....	36
6.1. Introducción.....	36
6.2. Nanoshells de CdS/ZnS/polietileno y CdS/ZnS/vidrio.	37
6.3. Nanoshells de CdSe/ZnS/polietileno y CdSe/ZnS/vidrio.....	41
6.4. Nanoshells de CdSe/CdS/polietileno y CdSe/CdS/vidrio.	42
6.5. Conclusiones.	44
Capítulo 7. Contribución de fonones en las propiedades ópticas de nanoshells semiconductores II-VI: Resultados y discusión	46
7.1. Introducción.....	46
7.2. Extinción de nanoshells de CdS/ZnS/polietileno en el rango del infrarrojo (IR).	47
7.3. Extinción en nanoshells de CdS/ZnS/polietileno en el rango del visible (VIS).	51
7.4. Conclusiones.	55
Capítulo 8. Propiedades ópticas de una distribución de nanoshells. Efecto de la temperatura y del factor de volumen: Resultados y discusión	56
8.1. Introducción.....	56
8.2. Distribución de nanoshells de CdSe/ZnS/polietileno con $R_c = 5 \text{ nm}$ / $R_s = 7 \text{ nm}$ y $f = 0.01$ para temperaturas 50 - 350 K.	57
8.3. Distribución de nanoshells de CdSe/ZnS/polietileno, con $R_c = 5 \text{ nm}$ / $R_s = 7 \text{ nm}$ y $f = 0.1$ para temperaturas 50 - 350 K.....	60
8.4. Conclusiones.	64
Capítulo 9. Conclusiones generales.	66
Anexo I.	74
1. Programa utilizado en el capítulo 6.....	74
2. Programa utilizado en el capítulo 7.....	76
3. Programa utilizado en el capítulo 8.....	78
Anexo II.....	80
Anexo III.....	75
Bibliografía.....	76



Capítulo 1. Objetivos y motivación del trabajo.

El avance en la fabricación de materiales a escala nanométrica ha desvelado nuevas e insospechadas propiedades físicas. El desarrollo sistemático de la *epitaxia* (del griego *epi*, que significa *encima de* y *taxis, orden*) desde los años veinte del pasado siglo, ha conducido al crecimiento controlado de un nuevo tipo de entidades cristalinas en las que se juega con parámetros físicos a la búsqueda de efectos y aplicaciones que respondan a nuevas exigencias y permitan abrir otros campos de investigación. Como consecuencia, se han logrado estructuras artificiales, las más interesantes hechas de materiales semiconductores, restringiendo el movimiento de los portadores de carga y combinándolas en aleaciones basadas, muchas veces, en planteamientos empíricos. Estas son las heteroestructuras a nivel nanométrico, lo que hace que en la mayoría de las ocasiones, una descripción clásica resulte incompleta y sea necesario un tratamiento cuántico. Recientemente, se han empezado a utilizar un tipo de heteroestructuras esféricas multicapa llamadas nanoshells con importantes aplicaciones en medicina. En concreto, se puede utilizar como biomarcadores debido a las interesantes propiedades ópticas que presentan en el rango del visible e infrarrojo, además de las posibilidades de varias propiedades, modificando tanto el tamaño como la relación de tamaños core/shell.

El objetivo de este trabajo es el estudio de las propiedades ópticas de nanoshells semiconductoras II-VI de tipo I en aproximación de masa efectiva considerando un potencial de barreras infinitas. Al ser un nanoshell tipo I, electrón y hueco se encuentran confinados en el core y por tanto es de esperar que el excitón se encuentre confinado en el core. Esto conlleva que para las funciones dieléctricas utilizadas en el core se tenga en cuenta el confinamiento de portadores y, por tanto, se use el modelo de Webb [1], mientras que en el shell se utiliza la función de Deamengot [2] para semiconductores bulk.



Se estudiarán los parámetros ópticos de absorción, scattering y extinción en nanoshells aisladas, para lo cual, se utilizará la teoría de Mie. De esta forma, se observarán los cambios producidos sobre estos parámetros ópticos, debido al cambio de materiales en core, shell y aislante, y el efecto de la variación de tamaño. Además, se estudiará el efecto de la contribución de fonones en la función dieléctrica del core.

Por último, se estudiarán distribuciones de nanoshells y para ello, se introducirá el concepto de fracción volumétrica, donde consideramos que los nanoshells están en una concentración inferior al 1%, lo cual nos permite utilizar la teoría de Maxwell-Garnett [3] para distribuciones de nanoshells. Así, pues, se observará el efecto que produce la temperatura y las variaciones de fracción volumétrica en las partes reales e imaginarias de la función dieléctrica efectiva del medio, obtenida mediante el modelo de Maxwell-Garnett. Este análisis es la base para un importante trabajo futuro en propiedades ópticas de la distribución de los nanoshells.

El trabajo se organiza en nueve capítulos, de la siguiente manera:

En el capítulo 2, se comentará las características y aplicaciones más importantes de las heteroestructuras semiconductoras de baja dimensionalidad y describiremos brevemente la técnica de epitaxia por haces moleculares (MBE) y el crecimiento Sol-Gel llamado TOPO, gracias a las cuales, se pueden crecer estructuras semiconductoras complejas con una gran precisión. Además, se hará énfasis en los nanoshells y los tipos, según la anchura del gap de core y shell, resultando distintos tipos de confinamiento y ejemplos de utilización de heteroestructuras.

En el capítulo 3, se hace una introducción sobre parámetros electromagnéticos básicos, como vector polarización y vector desplazamiento eléctrico y se introducen las funciones dieléctricas que se van a utilizar, teniendo en cuenta que el nanoshell es de tipo I y el excitón se encuentra confinado en el core. Se utilizará en el caso de nanoshells aisladas, la función dieléctrica según Webb para el core, con contribución y sin contribución de fonones y, en el caso, de distribuciones volumétricas de nanoshells se utilizará la función dieléctrica efectiva de Maxwell-Garnett, con la corrección de temperatura de Varshini [4]. Para el shell en todos los casos, se utilizará la función dieléctrica de Deamengot [2] para semiconductores bulk, que tiene en cuenta fonones y plasmones.

En el capítulo 4, se introduce el estudio de las vibraciones atómicas en un cristal a través de dos modelos simples de vibraciones mecánicas, que nos llevan al concepto de fonón, esto es, a las vibraciones cuánticas de la red. Además, se introduce la idea de dependencia de los parámetros ópticos con la temperatura dado que un aumento de temperatura provoca una mayor población de fonones y, por tanto, una variación en scattering y absorción.

En el capítulo 5, se hace una introducción a los parámetros ópticos de estudio, absorción scattering y extinción, los cuales se determinan a través de la resolución de las ecuaciones de Maxwell desarrollado por Mie. Se introducirá, además, la teoría de Maxwell-Garnett para una distribución de nanoshells.



En el capítulo 6 se analizarán los resultados obtenidos al investigar una nanoshell semiconductora II-VI de tipo I, con confinamiento fuerte. Se utilizan distintas combinaciones de materiales core y shell para ver cómo los parámetros de los materiales afectan a los máximos resonantes siendo estas combinaciones las siguientes: CdS/ZnS, CdSe/CdS y CdSe/ZnS con medios aislantes de vidrio y polietileno.

En el capítulo 7, se tienen en cuenta la contribución de los fonones en el core modificándose la función dieléctrica de Webb utilizada en el capítulo 6. Se analizarán en el espectro visible e infrarrojo. Además, se observarán las diferencias que se producen en los máximos de absorción utilizando distintos materiales para el core, como por ejemplo, CdS/ZnS y CdSe/ZnS con polietileno como medio aislante.

En el capítulo 8, se estudian distribuciones de nanoshells. En concreto se estudiará el efecto que producen fracciones volumétricas de $f = 0.01$ y $f = 0.1$ y una variación de temperatura en un rango de 50 K a 300 K. Se utiliza una función dieléctrica efectiva según Maxwell-Garnett y se estudiará la parte real e imaginaria de esta, que servirán para definir distintos parámetros ópticos como: coeficientes de transmisión y reflexión, transmitancia y reflectancia.

En el capítulo 9 se detallan las conclusiones generales del trabajo y observaciones a las que se ha llegado en los tres capítulos de resultados.

Por último, se encuentra los anexos, donde, se adjuntan 3 programas utilizados para obtener los resultados de los capítulos 6, 7 y 8, se adjuntan además unas tablas donde se detallan los valores de las diferentes constantes utilizadas en estos programas y, para finalizar, las aportaciones a revistas y congresos, y finalmente el capítulo de bibliografía.



Capítulo 2. Nanoestructuras semiconductoras de baja dimensionalidad. Tipos y aplicaciones.

2.1. Heteroestructuras semiconductoras: Generalidades.

Se denomina heteroestructura simple a un sistema formado por dos materiales diferentes con una intercara de separación bien definida entre ellos. Un esquema representativo de una heteroestructura simple con geometría plana se muestra en la figura 2.1.

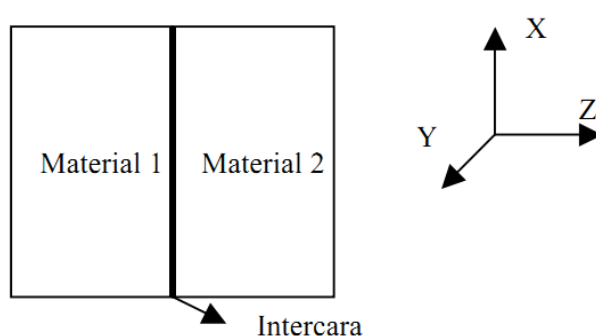


Figura 2.1 Esquema de una heteroestructura simple con geometría plana.

Las heteroestructuras dobles están formadas también por dos materiales, pero hay dos intercaras de separación; es decir, se obtiene una configuración de “sandwich”, donde uno de los materiales constituyentes está embebido en el otro material por las dos intercaras de separación. En la figura 2.2 se muestra un esquema de una doble heteroestructura con



geometría plana. En general, si hay más intercaras de separación, se tendrán heteroestructuras múltiples.

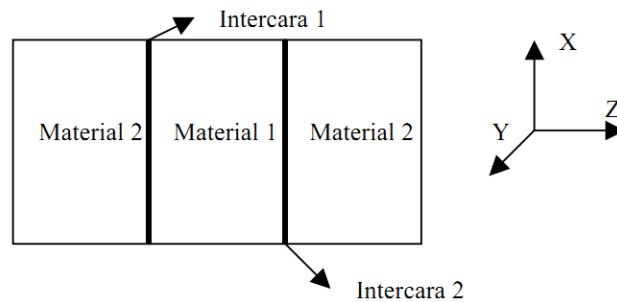


Figura 2.2 Esquema de una doble heteroestructura con geometría plana.

Si los materiales constituyentes de los sistemas anteriores son semiconductores, entonces se tendrán heteroestructuras semiconductoras. Generalmente, estos semiconductores son simples de tipo IV (Ge o Si) o compuestos de tipo III-V (InAs, GaAs, AlAs etc.) o II-VI (CdS, CdSe, ZnS etc.), además pueden ser puros (concentración de impurezas dopantes prácticamente nula) o dopados (con concentración de impurezas significativa para modificar el tipo de conductividad “p” o “n” inicial).

La combinación de semiconductores para formar las heteroestructuras no es arbitraria. Esta combinación se hace atendiendo a la afinidad de los parámetros de red, energías de gap y constantes dieléctricas de los semiconductores constituyentes y en función de la mejora de las propiedades de transporte y ópticas que se quieran conseguir al fabricar la heteroestructura. Habitualmente se utilizan dos semiconductores del mismo tipo, dos semiconductores de tipo III-VI (InAs con GaAs), dos de tipo II-VI (ej. CdS con ZnS) o dos de tipo IV (ej. Ge con Si), respetando la regla del acoplo de sus parámetros de red (Lattice mismatch).

Cuando en una heteroestructura doble (ver figura 2.2) se reduce considerablemente el espesor del semiconductor embebido (material 1) se consigue un pozo cuántico (quantum well: QW). En este caso, los portadores de carga (electrones o huecos) pueden moverse libremente en el plano XY; sin embargo, en el eje Z su movimiento está confinado, pues el espesor del semiconductor embebido (del orden de 10-20 nm) es menor que el recorrido libre medio de los portadores de carga. Se tiene entonces un gas de electrones (huecos) bidimensional.

El semiconductor embebido tiene una energía de gap menor que la del otro semiconductor, con objeto de mejorar el confinamiento (como se comentará posteriormente en los tipos de nanoshells en función del gap de energía del material de core y shell). Si ahora en un pozo cuántico se reduce otra dimensión del material embebido, por ejemplo, a lo largo del eje Y, entonces los portadores de carga sólo se pueden mover libremente en la dirección X, mientras que en las direcciones Y, Z están confinados. Las dimensiones del semiconductor embebido en estas direcciones son menores que el recorrido libre medio de los portadores de carga. Se



tiene por tanto, un hilo cuántico (quantum wire: QWI), donde el gas de electrones es unidimensional.

Si se sigue reduciendo la dimensión del semiconductor embebido también en la dirección X, entonces los portadores de carga están confinados en las tres direcciones espaciales y se obtiene un punto cuántico (quantum dot: QD) o gas de electrones cero-dimensional. En la figura 2.3 se muestra un esquema de la evolución desde el material tridimensional (volumico o bulk), donde los portadores de carga se mueven libremente en las tres direcciones espaciales; hasta el punto cuántico, pasando por pozo e hilo cuánticos al ir reduciendo sucesivamente las dimensiones en una dirección dada y consecuentemente, aumentar el confinamiento. También se muestra la densidad de estados en cada caso.

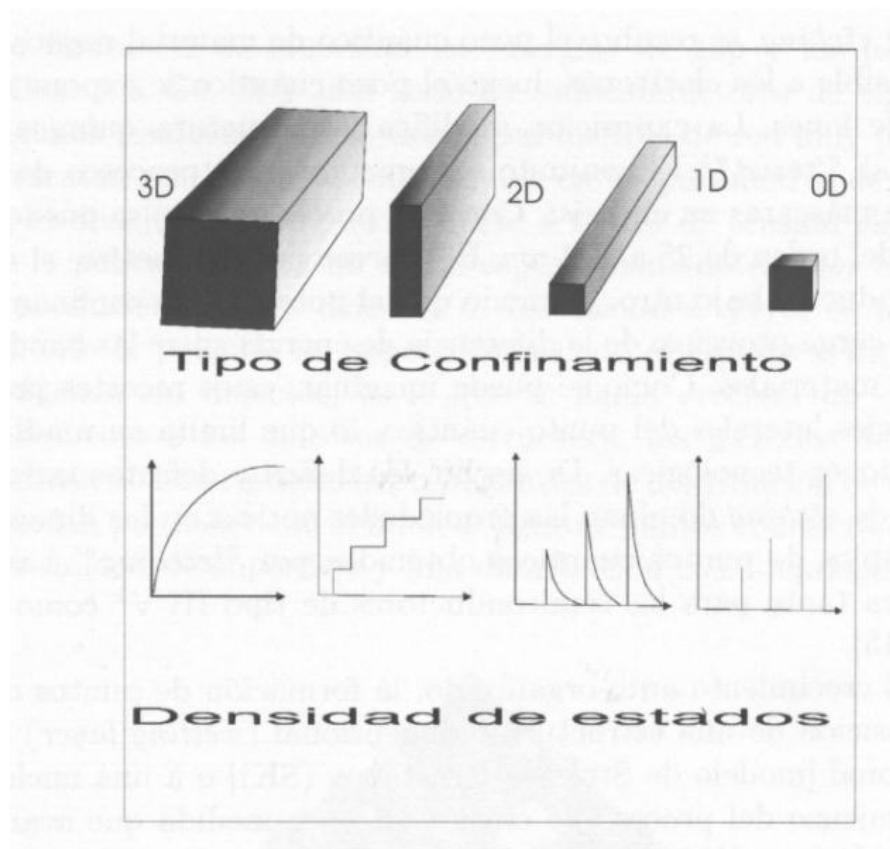


Figura 2.3 Representación de material volumico (3D), pozo cuántico (2D), hilo cuántico (1D) y punto cuántico (0D) junto con sus respectivas densidades de estado.

La fabricación y obtención de heteroestructuras semiconductoras de baja dimensionalidad ha sido posible gracias a la existencia desde las últimas décadas de sofisticadas técnicas de crecimiento como son MBE (Molecular Beam Epitaxy) o MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition). La técnica MBE consiste en un proceso de crecimiento de láminas delgadas mediante la reacción de uno o más haces moleculares térmicos con la superficie de un substrato cristalino, en condiciones de ultra alto vacío (UHV).



El proceso de evaporación que da lugar al crecimiento de un compuesto se ilustra esquemáticamente en la figura 2.4. El proceso se desarrolla en una cámara de ultra alto vacío (10^{-11} Torr) para mantener la presión residual tan baja como sea posible y así evitar la incorporación de impurezas no deseadas durante el crecimiento.

Los haces moleculares se obtienen a partir de la evaporación de los elementos correspondientes que se encuentran en fase sólida en células de efusión. Estas células van provistas de una pantalla que permite cortar el flujo de cada material en el momento deseado. También es necesario un sistema de sujeción y caldeo del sustrato, así como una precámara de introducción y un sistema de transferencia de muestras que permita manipular la entrada y salida de sustratos sin romper el vacío de la cámara de crecimiento.

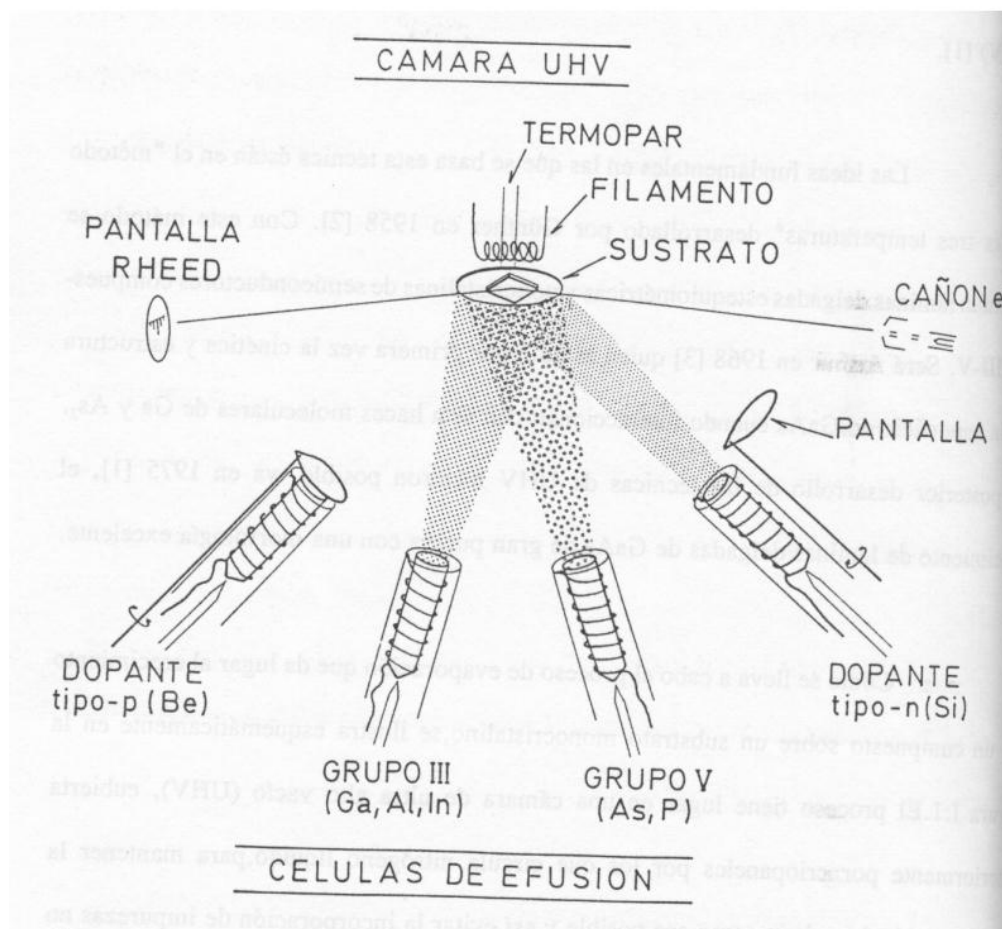


Figura 2.4 Esquema básico del proceso MBE para el crecimiento de semiconductores III-V.

Como ventajas más destacables de MBE son:

1. Posibilidad de interrupción del flujo de cualquiera de los componentes rápidamente y en el momento deseado, obteniendo intercaras abruptas a nivel atómico.
2. Bajas velocidades de crecimiento ($0.2-1.5 \mu\text{m}/h$) permitiendo un control preciso del espesor crecido y, por tanto, cambiar la composición y el dopado en la dirección



perpendicular a la superficie del substrato con resolución atómica y de forma reproducible.

3. Temperatura de crecimiento moderada (del orden de 600 °C) que reduce los problemas de interdifusión de elementos y dopantes en las intercaras.
4. Posibilidad de realizar análisis “in-situ” (espectroscopía de masas, espectroscopía Auger, RHEED...etc.)
5. Mejora progresiva de la planitud de la superficie, debido al mecanismo de crecimiento predominante en óptimas condiciones.

Todas estas ventajas que ofrece la técnica de MBE permiten crecer complicadas heteroestructuras semiconductoras de alta precisión, que pueden utilizarse en dispositivos optoelectrónicos.

En concreto, en el crecimiento de puntos cuánticos por epitaxia se pueden distinguir dos procesos:

1. El crecimiento epitaxial de una estructura bidimensional (pozo cuántico) seguido de ataques químicos sucesivos, hasta reducir las tres dimensiones y así conseguir un punto cuántico.
2. El crecimiento por epitaxia aprovechando la formación de islas una vez depositadas las primeras monocapas.

En el primer caso, utilizando ataque químico, se generan muchos defectos superficiales que disminuyen las buenas propiedades fotoluminiscentes de los puntos cuánticos. Por esto, se tiende actualmente a la fabricación mediante el segundo proceso, donde el crecimiento por epitaxia de capas altamente tensadas ofrece la posibilidad de obtener islas de puntos cuánticos con una distribución bastante homogénea, de tamaños del nanómetro. Aunque es posible crecer puntos cuánticos a partir de diferentes materiales, la utilización de semiconductores presenta una gran ventaja por el hecho de que pueden incorporarse a la tecnología ya conocida del silicio.

Para confinar los portadores de carga, se usan los semiconductores de menor gap que se embeben en otros de mayor gap. Debido a esto, los puntos cuánticos de semiconductor son en la actualidad, los mejores candidatos para el confinamiento electrónico en todas las direcciones espaciales. Este confinamiento de los portadores de carga permite obtener estados ligados discretos, cuyo espectro de energía es similar al de un átomo.

De ahí, que un punto cuántico se comporte como un pseudo-átomo, donde la densidad de estados consiste en funciones δ (ver figura 2.3). Esta propiedad es el fundamento de la aplicación de puntos cuánticos como base de dispositivos optoelectrónicos (láseres, LED, etc.).

Como en el caso de átomos reales, el carácter discreto de los niveles de energía proporciona fuertes restricciones en las transiciones posibles entre los niveles. De este modo, la vida de los portadores de carga se ve limitada por la probabilidad de transición radiactiva. En la figura 2.5 se muestra una foto de puntos cuánticos de InAs/GaAs obtenida con “microscopía atómica de fuerzas” (Atomic Force Microscopy-AFM).

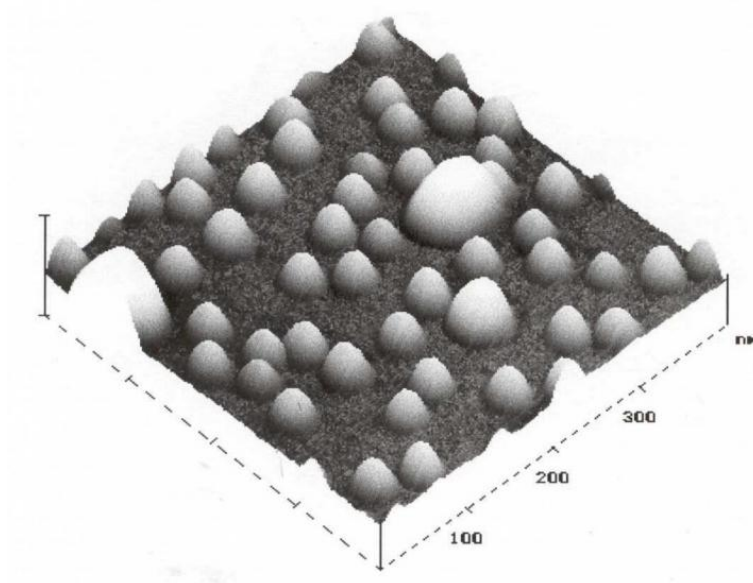


Figura 2.5 Foto tridimensional de puntos cuánticos de InAs/GaAs obtenida por AFM, donde se puede comprobar que los tamaños de puntos cuánticos son distintos. Cortesía del laboratorio MBE del Instituto de Microelectrónica de Madrid-CSIC.

Desde un punto de vista histórico, la idea de punto cuántico data de los años ochenta y está basada en los espectros ópticos obtenidos por Ekimov y col.. Estos autores propusieron que el calentamiento de muestras de vidrio con impurezas de CdS y CdSe provocaba la formación de precipitados de pequeños nanocristales de CdS y CdSe, en los que se confinan los electrones dando un comportamiento inusual en los espectros ópticos del vidrio.

2.2. Tipo de heteroestructuras: Puntos cuánticos y nanoshells.

2.2.1. Introducción.

El concepto de punto cuántico, tal y como, se conoce en la actualidad se debe a Arakawa y Sasaki, quienes demostraron que no existe ensanchamiento con la temperatura de un láser basado en un confinamiento tridimensional. Además de la aplicación para dispositivos optoelectrónicos, debido a la capacidad de emitir y absorber luz a cualquier longitud de onda, recientemente se ha demostrado que los puntos cuánticos de semiconductores pueden ser solubles en agua y conjugarse con moléculas biológicas, lo que los hace buenos candidatos como marcadores biológicos. En concreto, el tamaño de las nanopartículas (puntos cuánticos) es determinante, principalmente, en la longitud de onda de emisión fluorescente.



Modificando el tamaño y la composición química, se pueden conseguir valores para la longitud de onda desde el ultravioleta, pasando por el visible (VIS), hasta longitudes de onda cercanas al infrarrojo (IR); obteniéndose así un rango de longitudes de onda de 400-1200 nm. Además, el estrecho espectro de emisión de los puntos cuánticos ha permitido conseguir imágenes simultáneamente de objetivos tanto en el interior, como en la superficie de las células vivas; facilitando una detección temprana de tumores malignos, a partir de marcadores moleculares múltiples.

Hasta el momento, estos marcadores biológicos están basados en puntos cuánticos de semiconductores II-VI rodeados de un polímero adecuado, que permita el anclaje de moléculas biológicas; lo que genera una estructura esférica multicapa, objeto de nuestro estudio, como se discutirá en capítulos posteriores.

En la pasada década, se ha desarrollado una variedad de procedimientos para obtener puntos cuánticos de alta calidad, todos ellos basados en variaciones de la reacción pirolítica de alta temperatura, introducida por Bawendi y col.[5]. Los elementos esenciales de estas técnicas involucran la combinación de un apropiado precursor metálico u órgano-metálico (zinc, cadmio o mercurio) con su correspondiente precursor calcogénico (azufre, selenio o telurio) en una solución aglutinante a altas temperaturas (Fig 2.6).

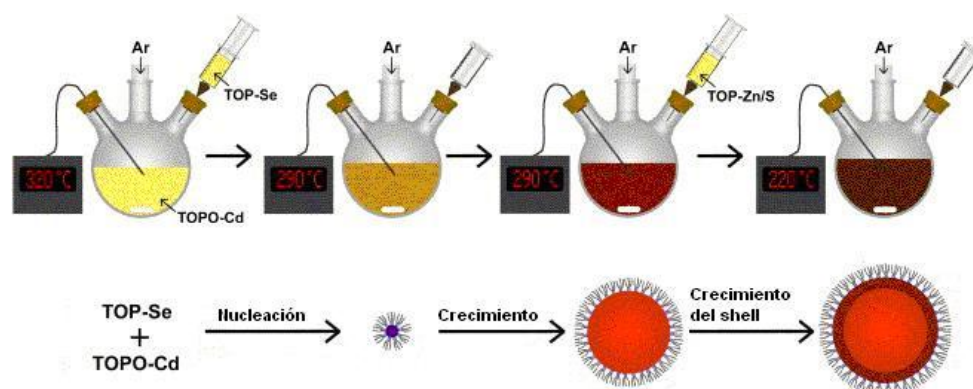


Figura 2.6 Síntesis de puntos cuánticos coloidales de CdSe mediante disolvente aglutinante a alta temperatura. Para una reacción típica, un matraz de tres bocas es situado en un manto caliente, equipado con un termopar y un termostato. Un precursor de cadmio, p.e. óxido de cadmio o acetato de cadmio, se disuelve en un solvente aglutinante de óxido tri-*n*-octilfosfina (tri-*n*-octylphosphine oxide, TOPO), en una atmósfera inerte (argón o vapor de nitrógeno). Agitando continuamente la disolución, se inyecta instantáneamente en el matraz, a alta temperatura (unos 320° C) un precursor de selenio disuelto en tri-*n*-octilfosfina (tri-*n*-octylphosphine, TOP), iniciando una rápida nucleación de nanopartículas de CdSe. La nucleación cesa repentinamente, en parte debido al descenso brusco de la temperatura a aproximadamente 290° C, ocasionado por la inyección de la solución a temperatura ambiente, y sobreviene el crecimiento de la partícula. Cuando se alcanza el tamaño deseado, se puede enfriar la solución a unos 220°C para evitar que el crecimiento continúe. Entonces, una capa pasivante de ZnS puede ser crecida epitaxialmente inyectando precursores de zinc y azufre disueltos en TOP. Enfriando a temperatura ambiente, estos QD core-shell pueden ser aislados por precipitación.



2.2.2. Descripción de la estructura de nanoshell y tipos de nanoshells en función del gap de energía.

Un nanoshell es un cristal coloidal, el cual contiene dos materiales semiconductores en una estructura multicapa formada por capas esféricas de tipo core/shell como se observa en la figura 2.7 En este trabajo se utilizarán nanoshells con la siguiente estructura, core/shell/aislante.

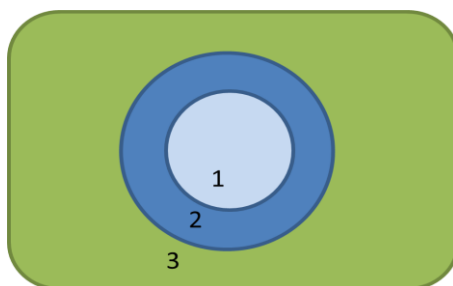


Figura 2.7 Esquema de una nanoestructura esférica multicapa (nanoshell) donde Región 1 core y Región 2 shell representan semiconductores II-VI y región 3 representa el material aislante.

En estos sistemas, el core al ser de tamaño nanométrico produce un efecto de confinamiento cuántico, que produce de una cuantización de los niveles de energía, además, se produce un aumento de la interacción de coulomb entre los portadores de carga. Estos efectos modifican significativamente los procesos de relajación de interbanda e intrabanda. El tamaño nanométrico del core, es consecuencia de altas relaciones superficie-radio, lo cual hace que se produzcan estados superficiales que absorban los fonones, actuando como canales de desexcitación no radiativa.

En cambio, el shell proporciona una barrera física entre el core ópticamente activo y el medio aislante, además de proporcionar a el nanoshell una menor sensibilidad a cambios ambientales, estabilización química de la superficie y resistencia a la foto-oxidación. El shell, además, aporta al core una pasivación eficiente de los estados superficiales captadores de fonones (“estados trampa”), dando lugar a una mejora en el rendimiento cuántico de fluorescencia. Este efecto, es un requisito fundamental para el uso de nanocristales en aplicaciones como marcadores biológicos y dispositivos emisores de luz, los cuales se basan en sus propiedades de emisión.

Por último, el aislante se utilizará para proteger las superficies del shell del medio, y además servirá como surfactante, dado que a tamaños nanométricos, las superficies son muy energéticas, lo cual provoca una tendencia a reaccionar con el medio y unirse entre ellas.

Las necesidades de crecer un shell epitaxial de otro semiconductor sobre el core ha impulsado grandes progresos en la síntesis química de estos sistemas, de esta forma una elección apropiada de materiales de core y shell permite variar la longitud de emisión en un rango superior al que se puede conseguir utilizando ambos materiales por separado.



Dependiendo del ancho de banda de energía y la posición relativa de los niveles de energía electrónicos de los semiconductores se pueden obtener diferentes configuraciones en nanocristales core/shell de semiconductores, II-VI, los cuales son nuestros sistemas de estudio. En la figura 2.8 se representan las 4 posibles configuraciones que se pueden conseguir con una correcta combinación de semiconductores, teniendo en cuenta su gap de energía.

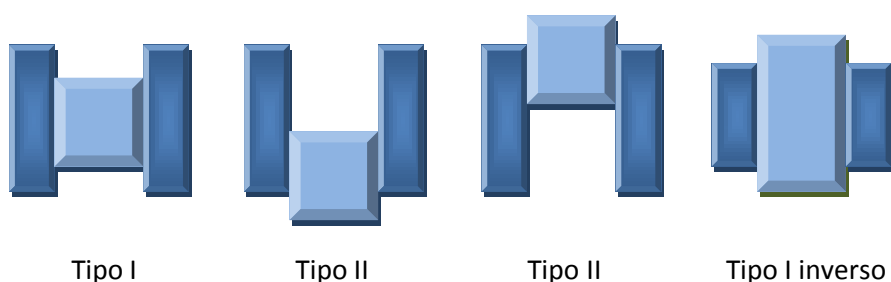


Figura 2.8 Representación esquemática del alineamiento de los niveles de energía en diferentes sistemas core/shell en nanocristales semiconductores. Los lados superiores e inferiores de los rectángulos corresponden a las posiciones de banda de conducción y banda de valencia del core (centro) y shell (extremos), respectivamente.

Los tres casos que se observan son tipo I, tipo I inverso y tipo II. En los nanoshells tipo I el gap de energía del material del shell es mayor que el del core y, por tanto, electrón y hueco estarán confinados en el core. En el tipo II, el gap del shell es más pequeño que el del core y dependiendo del espesor del shell, los huecos y electrones están parcialmente o completamente confinados en el shell. Por último, en el tipo I inverso, tanto la banda de valencia como la de conducción del material shell es más pequeña que la del core, este escalonamiento en ambas bandas origina que el electrón y el hueco se encuentren en diferentes regiones del nanoshell.

En este trabajo, se estudiarán nanocristales semiconductores de CdSe/ZnS, CdS/ZnS y CdSe/CdS siendo todos los casos nanoestructuras de tipo I, estando pues electrón y hueco confinados en el core, consecuentemente, es de esperar que el excitón esté confinado también en el core.



2.3. Aplicaciones de heteroestructuras.

A continuación, se expondrán usos actuales y posibles de las heteroestructuras que son objeto de estudio de este trabajo.

2.3.1. Transistores.

Las aplicaciones más conocidas a lo largo de la historia de las heteroestructuras semiconductoras son los diodos y transistores y datan de los años 50 y 60 (siglo XX). Un diodo es una unión p-n (n-p) basada en una heteroestructura semiconductor simple (ver figura 2.1) donde un semiconductor es de conductividad “p” (conducción fundamentalmente por huecos) y el otro es de conductividad “n” (conducción fundamentalmente por electrones). Un transistor es una unión n-p-n ó p-n-p y básicamente consiste en una heteroestructura semiconductor doble (ver figura 2.2).

Si la unión es n-p-n, se tiene un semiconductor de conductividad “p” embebido entre otro semiconductor “n”. Por el contrario, si la unión es p-n-p, el semiconductor embebido es “n” y el otro es “p”. Como es bien sabido, diodos y transistores son los elementos básicos para la fabricación de chips y estructuras más complejas como son los circuitos integrados, base de cualquier dispositivo de memoria y/o electrónico. La obtención de dispositivos más rápidos conlleva una mayor densidad de chips en los circuitos integrados y en consecuencia, una tendencia a la miniaturización de los elementos.

2.3.2. Biomarcadores.

Actualmente, las heteroestructuras y más concretamente, los nanoshells semiconductores se están estudiando para aplicaciones biológicas y médicas. Debido a la mejora de propiedades que ofrecen, en comparación, con las proteínas fluorescentes y tintes orgánicos utilizados para el marcaje de células. Estas nanopartículas brillan más y son más estables a la fotodegradación. Además, el tamaño de la partícula, como se comprobará en capítulos posteriores, determina muchas de las propiedades del nanoshell, siendo la más importante la longitud de onda de emisión de fluorescencia, esto permitirá variar la emisión de longitud de onda en función de las necesidades del experimento.

Estudios recientes han demostrado que los puntos cuánticos semiconductores pueden estar unidos mediante enlaces covalentes con moléculas biorreconocibles como péptidos y anticuerpos.

Por el contrario, los puntos cuánticos son más caros, en comparación, a los tintes orgánicos, y además la utilización de puntos cuánticos exige una inversión inicial en instrumentación para la óptima utilización y medida de éstos. Por último, los puntos cuánticos utilizados son un orden de magnitud superior a los tintes orgánicos, están en estudio las posibles perturbaciones biológicas que pueden producir debido a las variaciones de volumen sobre el sistema.



Un ejemplo es la *Escherichia Coli*. Es el recipiente bacteriano más importante en manipulación genética. Como se han comentado antes las propiedades de los puntos cuánticos han hecho que se intenta aplicar los puntos cuánticos de CdSe/CdS para explorar el mecanismo de competencia del *Escherichia Coli*. Para ello, el punto cuántico se ha modificado para hacerlo soluble y estable en agua. Los puntos cuánticos son de aproximadamente 2-4 nm de diámetro y no pueden entrar en las células. Se cree que con altas concentraciones de ión Ca^{2+} la penetración de la membrana del *Escherichia Coli* será más fácil [6].

2.3.3. Sondas de temperatura ópticas.

La termometría fotoluminiscente es una técnica, la cual, se basa en el análisis de los cambios que se producen con la temperatura en las propiedades luminiscentes de una sonda emisora o un material. Estas propiedades pueden ser el tiempo de vida del estado excitado o intensidad de emisión.

Las sondas luminiscentes de temperatura son especialmente útiles para la creación de mapas ópticos de temperatura de las superficies donde se pueden incorporar en forma de recubrimientos para el diagnóstico. Se han empleado una gran variedad de materiales luminiscentes y compuestos, como, por ejemplo, fósforos inorgánicos, tintes orgánicos y complejos coordinados luminiscentes.

Además de estos últimos, se han estudiando nanoshells de CdSe/ZnS, los cuales poseen interesantes propiedades ópticas para aplicaciones termométricas, dado que su emisión es dependiente de la temperatura en un rango cercano a las condiciones ambientales. Esto último, junto con la inhibición de la extinción debida a la presencia de oxígeno hace especialmente interesante estos nanoshells para aplicaciones de termometría fotoluminiscente.



Capítulo 3. Función dieléctrica: Aplicación a nanoshells.

3.1. Introducción. Fenómeno de polarización y vector desplazamiento.

Para entender los conceptos que se utilizarán en capítulos posteriores para describir el comportamiento óptico de las nanopartículas, se recordarán algunos conceptos básicos.

3.1.1. Fenómeno de polarización.

La polarización es el mecanismo por el que se producen los fenómenos de disminución del campo eléctrico E cuando se introduce un dieléctrico entre dos placas de un condensador. Esto es debido a que en un aislante se producen pequeños dipolos al aplicarle un campo eléctrico E como se observa en la figura 3.1.

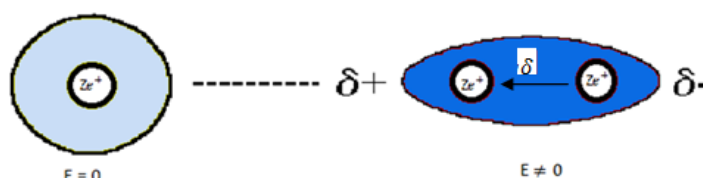


Figura 3.1 Al aplicar un campo eléctrico E el átomo se polariza y aparece un dipolo entre dos átomos de momento $p = Ze\delta$, siendo Z el número de electrones, e la carga del electrón, y δ la separación entre átomos.



Para un campo eléctrico E pequeño, p es proporcional a E , tal que $p = \alpha E$ y mide la facilidad con la que se polariza el átomo. Sea q la carga de los dipolos atómicos, el momento dipolar atómico es: $p = q\delta$. Si el material tiene n átomos por unidad de volumen, el vector polarización se define como:

$$P = np = nq\delta \quad 3.1$$

En definitiva P caracteriza la respuesta del dieléctrico al campo E aplicado en un punto.

Ahora se estudia una lámina de dieléctrico para la cual p es uniforme y la introducimos entre las placas de un condensador plano paralelo, debido al campo E aplicado se polarizan los átomos del aislante.

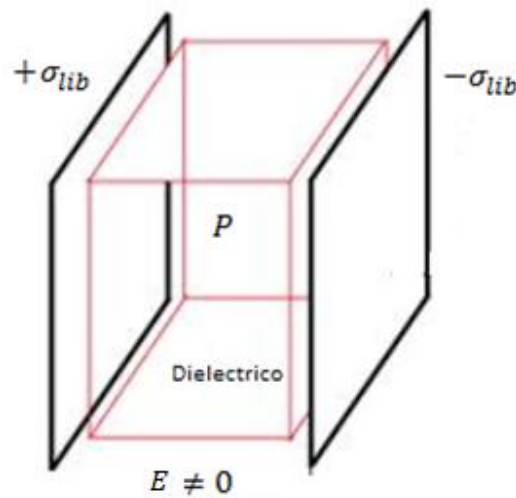


Figura 3.2 Condensador plano paralelo con dieléctrico en el interior, donde σ_{lib} es la carga superficial en las placas paralelas, el campo eléctrico es distinto de 0, generándose un momento dipolar P .

Las cargas no móviles producidas por la polarización se designan por σ_{pol} , la cantidad de cargas polarizadas por unidad de volumen será:

$$\sigma_{pol} = \frac{nq\Delta V}{S} \quad 3.2$$

siendo el volumen asociado a la superficie del dieléctrico $\Delta V = S\delta$, la ecuación se puede escribir como:

$$\sigma_{pol} = \frac{nqS\delta}{S} = nq\delta = \pm|P| \quad 3.3$$

El módulo del vector P en el interior del dieléctrico da la densidad superficial de cargas ligadas (polarizadas) en la superficie externa. Aplicando la ley de Gauss a las placas y a la superficie del dieléctrico, con una cara en el interior del dieléctrico y la otra en el interior del conductor, se obtiene:



$$\oiint E_{tot} ds = \frac{Q_{tot}}{\epsilon_0} \quad 3.4$$

$$Q_{tot} = (\sigma_{lib} + \sigma_{pol})S \quad 3.5$$

$$|E_{tot}| = \frac{(\sigma_{lib} + \sigma_{pol})}{\epsilon_0} \rightarrow |E_{tot}| = \frac{\epsilon_0 |E| - |P|}{\epsilon_0} \quad 3.6$$

Además si el campo eléctrico E_{tot} no es muy grande, el vector de polarización P se puede escribir como:

$$P = \chi \epsilon_0 E_{tot} \quad 3.7$$

siendo χ la susceptibilidad eléctrica. Introduciendo el valor de P en la ec. 3.7, se obtiene:

$$|E_{tot}| = \frac{\epsilon_0 |E| - \chi \epsilon_0 |E|}{\epsilon_0} \rightarrow |E|(1 + \chi) = |E_0| \quad 3.8$$

Se observa cómo el campo eléctrico interior del aislante se reduce en $1/(1 + \chi)$. Siendo $\chi \neq 0$ porque en el dieléctrico hay polarización P y además, siempre es positivo, porque el desplazamiento δ siempre es en el sentido del campo eléctrico aplicado.

3.1.2. Vector inducción eléctrica.

Según la primera ley de Maxwell se tiene:

$$\oiint E ds = \frac{Q_{enc}}{\epsilon_0} \rightarrow \frac{1}{\epsilon_0} \iiint \rho dv \rightarrow \nabla E = \frac{\rho}{\epsilon_0}. \quad 3.9$$

Q_{enc} comprende todo tipo de cargas, libres y de polarización, por tanto, $\rho = \rho_{lib} + \rho_{pol}$.

$$\nabla E = \frac{\rho_{lib} + \rho_{pol}}{\epsilon_0} \quad 3.10$$

$$\nabla P = \rho_{pol}. \quad 3.11$$

Utilizando la ec. 3.10. en la ec. 3.11 se puede escribir como:

$$\nabla(\epsilon_0 E + P) = \rho_{lib} \rightarrow \nabla D = \rho_{lib} \quad 3.12$$

siendo D el vector desplazamiento eléctrico, $D = \epsilon_0 E + P$, utilizando la ecuación 3.12 y la ecuación 3.7 D se escribe como:

$$D = \epsilon_0(1 + \chi)E \rightarrow D = \epsilon(\omega)E \quad 3.13$$

donde $\epsilon(\omega)$ es la función dieléctrica que, en general, depende de la frecuencia del campo eléctrico exterior.



3.2. Función dieléctrica de un punto cuántico con confinamiento de los portadores de carga: Modelo de Webb.

Para tratar el confinamiento de portadores de carga (conjunto de electrón y hueco llamado excitón) en un punto cuántico, concretamente un nanoshell, formado por un core y un shell en un medio aislante, se utilizará una función dieléctrica, obtenida a partir de la polarización del punto cuántico debido al excitón en el estado fundamental. Para este estudio, se utilizará el modelo de Webb y col. [1], para un punto cuántico, nótese que al considerarse puntos cuánticos esféricos en la resolución de la ecuación de Schrödinger, sólo es necesaria la coordenada radial.

Para analizar el modelo se utilizará la aproximación de masa efectiva, donde se asume una estructura grande comparada con la dimensión de la red cristalina de la partícula. En el caso de un punto cuántico esférico, bajo una aproximación de confinamiento fuerte, la función de onda se puede escribir como producto de las funciones de onda de electrón y hueco, nótese que al conjunto de electrón y hueco se le llama excitón cuya masa efectiva se define como:

$$m_{ex}^{*-1} = m_e^{*-1} + m_h^{*-1} \quad 3.14$$

siendo m_{ex}^* la masa efectiva del excitón, m_e^* es la masa efectiva del electrón y m_h^* la masa efectiva del hueco. Para un pozo de potencial esférico con barreras infinitas y confinamiento fuerte [7,8] se asume que la energía del excitón es:

$$E_{ex} = E_{g\infty} + \frac{\hbar^2}{2m_{ex}} k_{nl}^2 - \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon_a\epsilon_0 R} \quad 3.15$$

donde $E_{g\infty}$ es el gap de energía del semiconductor intrínseco, el segundo término describe la energía cinética del excitón y el tercer término corresponde a la energía potencial de Coulomb del electrón y el hueco. Se asume que el punto cuántico se encuentra en un medio aislante con constante dieléctrica ϵ_a , ϵ_0 es la permitividad del vacío, e es la carga del electrón y k_{nl} son las raíces la función de Bessel en coordenadas esféricas y, al tratarse, del estado fundamental del excitón, la raíz es $k_{1,0} = \pi/R$.

Como el tamaño del punto cuántico es pequeño con respecto a la longitud de onda de la luz, el hamiltoniano que describe la interacción entre el campo eléctrico de la luz y el punto cuántico se puede representar utilizando la aproximación dipolar, la cual conduce a una polarización, obteniéndose la constante dieléctrica del punto cuántico ϵ_{QD} . Para calcularlo, se utiliza una matriz de densidad, cuya ecuación es:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{-i}{\hbar} [H, \rho]_{nm} - \gamma_{nm}(\rho_{nm} - \rho_{nm}^0) \quad 3.16$$

El término de interacción del hamiltoniano es $H(t) = -\mu E(t)$ y para el excitón el operador momento dipolar es:

$$\mu = e(R_h - R_e). \quad 3.17$$



La solución de la ec. 3.16., en función de la frecuencia con $E(t) = E \exp(-i\omega t)$ lleva a una polarización lineal, tal que:

$$P(\omega) = N\langle\mu(\omega)\rangle = \varepsilon\chi^1(\omega)E(\omega) \quad 3.18$$

siendo N la densidad de osciladores en componentes cartesianas, χ^1 es la susceptibilidad dieléctrica en estado fundamental:

$$\chi^1(\omega) = \frac{N}{3\hbar\varepsilon_0} \sum_n |\mu_{ng}|(\rho_{gg}^0 - \rho_{ee}^0) \left[\frac{1}{(\omega_{ng} - \omega) - i\gamma_{ng}} + \frac{1}{(\omega_{ng} + \omega) + i\gamma_{ng}} \right] \quad 3.19$$

En la ecuación anterior, el factor $1/3$ tiene en cuenta la polarización media. Con esta ecuación y suponiendo que $\omega \sim \omega_{ng}$, se obtiene la susceptibilidad del punto cuántico, tal que:

$$\chi_{QD}(\omega) = \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m_{ex}} \sum_n f_{ng} \left[\frac{\rho_{gg}^0 - \rho_{ee}^0}{\omega_{ng}^2 - \omega^2 - i2\omega\gamma_{ng}} \right] \quad 3.20$$

donde f_{ng} es la fuerza del oscilador, $N = 8/V$, siendo V el volumen del punto cuántico, suponiendo sólo la excitación del nivel fundamental de energía del excitón, $\rho_{gg}^0 - \rho_{ee}^0$ se puede escribir como $2\rho_{gg}^0 - 1$ y, por último, $\varepsilon = 1 + \chi$ permite poner la ec. 3.20 como la función dieléctrica del punto cuántico:

$$\varepsilon_{QD} = \varepsilon_\infty + \frac{8e^2}{V\varepsilon_0 m_{ex}^*} \left[\frac{2\rho_{gg}^0 - 1}{\omega_{ex}^2 - \omega^2 - i2\omega\gamma_p} \right]. \quad 3.21$$

En la ecuación anterior, ε_∞ es la constante dieléctrica a alta frecuencia del material constitutivo del core, e es la carga del electrón, V es el volumen del punto cuántico, ε_0 es la permitividad del vacío, m_{ex}^* es la masa efectiva del excitón del core, ω_{ex} es la frecuencia de resonancia del excitón, y a partir, de esta variable se podrá obtener la energía del excitón tal que $E = \hbar\omega_{ex}$.

Para pérdida y ganancia, la constante de amortiguamiento del plasmón $\gamma_p > 0$ y $\rho_{gg}^0 > 0.5$ proporciona resonancia de pérdidas (absorción) y $\rho_{gg}^0 < 0.5$ proporciona resonancia de ganancia. Despreciando los electrones térmicamente excitados, $\rho_{gg}^0 = 1$ para resonancia de pérdidas y $\rho_{gg}^0 = 0$ para resonancia de ganancia.



3.3. Función dieléctrica para un nanoshell aislada.

El estudio que se va a realizar en este trabajo es sobre un nanoshell compuesto de core y shell de materiales semiconductores II-VI de tipo I en un medio aislante. Al ser de tipo I y como se explicó en el capítulo 2, el excitón es de esperar que esté confinado en el core, además se estudiará las pérdidas de resonancia (absorción) y por tanto se utilizarán en todos los casos $\rho_{gg}^0 = 1$.

3.3.1. Función dieléctrica del core sin contribución de fonones.

En el capítulo 6, se utilizará para el core la función dieléctrica de Webb [1] al estar el excitón confinado en el core, los nanoshells pueden considerarse como puntos cuánticos siendo apropiada esta teoría:

$$\varepsilon_c = \varepsilon_{\infty,c} + \frac{8e^2}{V_c \varepsilon_0 m_{ex,c}^*} \left[\frac{1}{\omega_{ex,c}^2 - \omega^2 - i2\omega\gamma_p} \right] \quad 3.22$$

Donde los parámetros que aparecen en la ecuación anterior tiene el mismo significado que en ec. 3.21.

3.3.2. Función dieléctrica del shell.

Para el shell, se utilizará la función dieléctrica de materiales bulk según Deamengot [2] con la contribución de los fonones y plasmones, en los tres capítulos de resultados, 6, 7 y 8, por tanto:

$$\varepsilon_s = \varepsilon_{\infty,s} \left[1 + \frac{\omega_{LO,s}^2 - \omega^2}{\omega_{TO,s}^2 - \omega^2 - i\gamma_s\omega} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma_p\omega} \right] \quad 3.23$$

donde $\varepsilon_{\infty,s}$ es la constante dieléctrica a altas frecuencias para shell, ω_{TO} y ω_{LO} son las frecuencias ópticas transversales y longitudinales respectivamente, γ_s es la constante de amortiguamiento del shell, ω_p y γ_p son la frecuencia del plasmón y la constante de amortiguamiento del plasmón respectivamente.

3.3.3. Función dieléctrica de un nanoshell aislada con contribución de fonones.

En el capítulo 7, se analizará además, la contribución de los fonones, para ello se asume que la función dieléctrica del core tiene dos términos, el primero se obtiene de la aproximación de dipolo eléctrico de Webb [1] ec. 3.22, y, la segunda, debida a la contribución de fonones [2]; por tanto, la función dieléctrica del core queda como:



$$\varepsilon_c = \varepsilon_{\infty,c} \left[1 + \frac{\omega_{LO,c}^2 - \omega^2}{\omega_{TO,s}^2 - \omega^2 - i\gamma_c\omega} \right] + \frac{8e^2}{V_c \varepsilon_0 m_{ex,c}^*} \left[\frac{1}{\omega_{ex,c}^2 - \omega^2 - i2\omega\gamma_p} \right] \quad 3.24$$

donde los parámetros tienen el mismo significado que en ecuaciones anteriores.

3.3.4. Función dieléctrica de una distribución de nanoshells teniendo en cuenta el efecto de la temperatura.

En el capítulo 8, se estudiará el efecto de la temperatura en una fracción volumétrica de nanoshells semiconductoras II-VI, donde se tendrá en cuenta los modelos de Valerini [9] y Varshini [4]. Al variar la temperatura, se producirá una variación en el gap de energía, Varshini [4] propuso en los años 60 la siguiente dependencia para el gap de energía con la temperatura:

$$E_{g\infty}(T) = E_{g\infty,0} - \alpha \frac{T^2}{(T + \beta)} \quad 3.25$$

donde $E_{g\infty,0}$ es la energía del gap a 0 K, α es el coeficiente de temperatura y el valor de β es cercano a la temperatura de Debye del material.

La mayor parte de esta variación proviene de dos mecanismos:

1. Un cambio en la posición relativa de la banda de conducción y de valencia debida a la dilatación dependiente de la temperatura de la red.
2. La mayor contribución proviene de una variación en la banda de conducción y valencia debida a la dependencia de la interacción electrón-fonón

Como la distribución de nanoshells es de tipo I, electrones y huecos están confinados en el core, estando, por tanto, el excitón confinado en esa región, luego se aplica como en el resto de los casos para definir la función dieléctrica la teoría de Webb, añadiendo la dependencia de los fonones en la función dieléctrica, tal que:

$$\varepsilon_c = \varepsilon_{\infty,c} + \frac{8e^2}{V_c \varepsilon_0 m_{ex,c}^*} \left[\frac{1}{\omega_{ex,c}^2 - \omega^2 - i2\omega\Gamma} \right]. \quad 3.26$$

En la ecuación anterior Γ la FWHM (full width at half maximum) de la resonancia fotoluminiscente, y aumenta con la temperatura. Para tener un mayor conocimiento los procesos de scattering portador-fonón implicados en el aumento de la anchura de los máximos de absorción, los datos experimentales se han ajustados a la siguiente relación, ec. 3.27, la cual, describe la dependencia de la temperatura con el ensanchamiento del máximo del excitón en semiconductores bulk, pero que también es utilizable en puntos cuánticos:

$$\Gamma(T) = \Gamma_{inh} + \sigma T + \Gamma_{LO}(e^{E_{LO}/k_B T} - 1)^{-1} \quad 3.27$$



En la ec. 3.27, Γ_{inh} es el ensanchamiento inhomogeneo el cual es dependiente de la temperatura y es debido a fluctuaciones de tamaño, forma composición etc. de los nanocristales. Los dos últimos términos representan el ensanchamiento homogéneo debido a interacciones excitón fonón, donde σ es el coeficiente de acoplamiento excitón-fonón acústico, Γ_{LO} es el coeficiente de acoplamiento excitón-fonón-LO, E_{LO} es la energía del fonón LO, y k_B es la constante de Boltzman.



Capítulo 4: Fonones. Generalidades y dependencia con la temperatura.

4.1. Generalidades.

A partir de la teoría de Planck, sabemos que la energía de un campo electromagnético está cuantificada y el “quantum” de energía de la onda electromagnética es lo que se denomina fotón, cuya energía es $h\nu$, siendo h la constante de Planck y ν la frecuencia del modo concreto de oscilación. La energía de n fotones en un modo de frecuencia ν será, por tanto, $n h \nu$. Este postulado, de dualidad onda-corpúsculo, es trasladable y aplicable a las ondas elásticas que se originan en las vibraciones mecánicas de la red cristalina de un sólido a una temperatura dada.

Los átomos constituyentes de la red cristalina, no ocupan posiciones estrictamente fijas, sino que éstos vibran en torno a sus posiciones de equilibrio con movimiento armónico simple en primera aproximación. Además, la amplitud de las vibraciones mecánicas de la red a una de sus frecuencias naturales ν sólo puede variar en cantidades discretas; de forma, que la energía correspondiente sea múltiplo entero de $h\nu$. Así, el “quantum” de energía de las ondas elásticas en sólidos se denomina fonón, cuya energía está cuantificada. La primera evidencia experimental de que la energía de las ondas elásticas está cuantificada fue la observación de que la contribución de la red a la capacidad calorífica de sólidos siempre se aproxima a cero cuando la temperatura es cercana a cero (orden de mK). Este hecho sólo se puede explicar si las vibraciones de la red están cuantificadas. Por otro lado, si el vector de onda del fonón es K , su momento será $\hbar K$ ($\hbar = h/2\pi$, constante reducida de Planck) e interaccionará con otras partículas y campos con este valor de momento. Algunas veces, al momento del fonón $\hbar K$ se le llama momento del cristal o momento cristalino. A continuación, comentaremos brevemente dos casos importantes de vibraciones de redes cristalinas, dado que éstas son el fundamento de casos más complejos.



Estos casos son las vibraciones de redes monoatómicas (un átomo en la celda primitiva del cristal) y vibraciones diatómicas (dos átomos en la celda primitiva). Para las redes monoatómicas y con objeto de simplificar, consideraremos que las ondas elásticas se propagan en direcciones puramente longitudinales (i.e., el movimiento es paralelo a la dirección de propagación) o puramente transversales (i.e., el movimiento es perpendicular a la dirección de propagación). Para ilustrar, se muestran las figuras 4.1 y 4.2 con los desplazamientos de los planos atómicos de una red cristalina monoatómica tras el paso de ondas elásticas longitudinales y transversales, respectivamente.

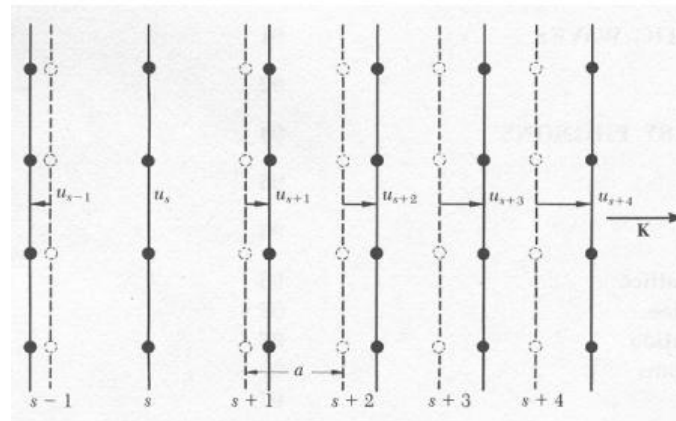


Figura 4.1 Planos atómicos en equilibrio (línea discontinua). Planos atómicos desplazados cuando pasa una onda elástica longitudinal (línea continua). La coordenada u mide el desplazamiento de los planos.

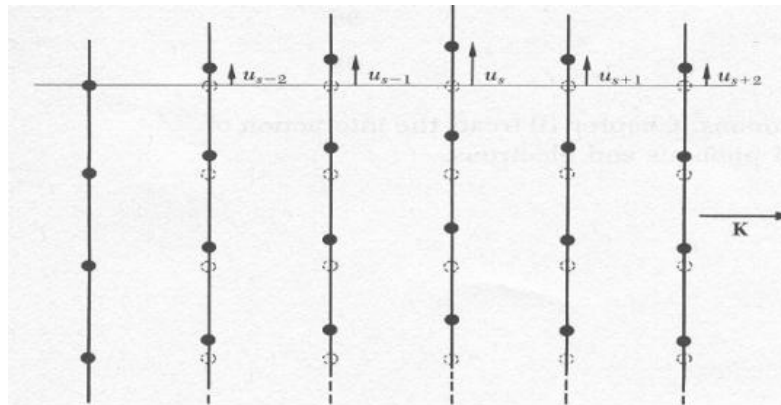


Figura 4.2 Planos atómicos desplazados durante el paso de una onda elástica transversal.

Es usual asumir que la fuerza que experimenta un plano atómico (s) es consecuencia de los desplazamientos atómicos de los otros planos siendo proporcional a la diferencia relativa entre desplazamientos atómicos; i.e., $(u_{s+p} - u_s)$. Por tanto, esta fuerza obedece la ley de Hooke y la solución para la ecuación de movimiento es de tipo oscilador armónico, obteniéndose la siguiente relación de dispersión para la frecuencia de oscilación y el vector de onda K .



$$\omega = \sqrt{4C/M} \left| \sin\left(\frac{1}{2}Ka\right) \right| \quad 4.1$$

En la ecuación anterior, M es la masa de un átomo, C la constante de fuerza o proporcionalidad, y a el espaciado entre dos planos atómicos consecutivos; es decir, el parámetro de red del cristal. Para redes diatómicas, se tendrán planos atómicos con átomos de masa M_1 y planos atómicos con átomos de masa M_2 intercalados entre sí. Para ilustrar, se muestra en la figura 4.3 el esquema de un cristal diatómico.

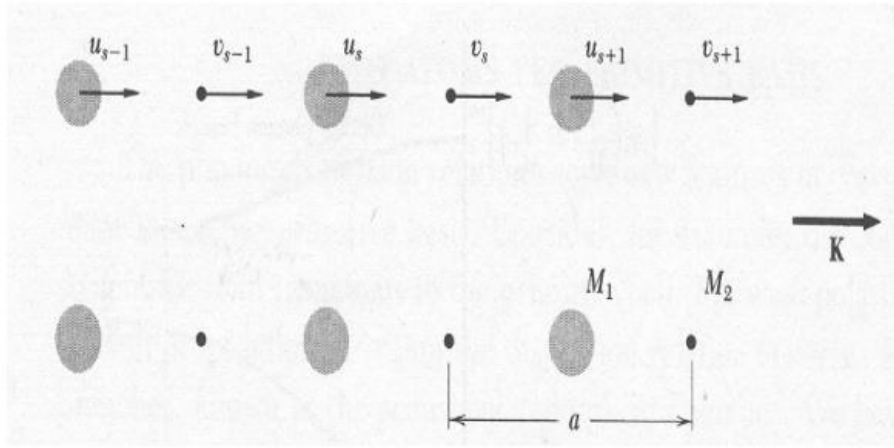


Figura 4.3 Estructura de un cristal diatómico con masas M_1 y M_2 conectados por la constante de fuerza C entre planos adyacentes. Los desplazamientos de los átomos M_1 se denotan por u_{s-1} , u_s , u_{s+1} ..., y los correspondientes a los átomos M_2 por v_{s-1} , v_s , v_{s+1} ...etc. Los átomos se muestran en sus posiciones de equilibrio.

Por tanto, en este caso, se tienen dos ecuaciones de movimiento de tipo oscilador armónico, una para cada clase de átomo. Bajo las hipótesis de que cada plano atómico interactúa sólo con los planos que son próximos vecinos y que las fuerzas son idénticas entre todos los pares de planos próximos vecinos, se llega a las siguientes relaciones de dispersión para las frecuencias de vibración:

$$\omega \cong 2C \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \quad 4.2$$

$$\omega \cong \frac{C/2}{M_1 + M_2} K^2 a^2 \quad 4.3$$

La ecuación 4.2 da lugar a la rama óptica mientras que la ecuación 4.3 representa la rama acústica. En la figura 4.4 se muestran estas dos ramas.

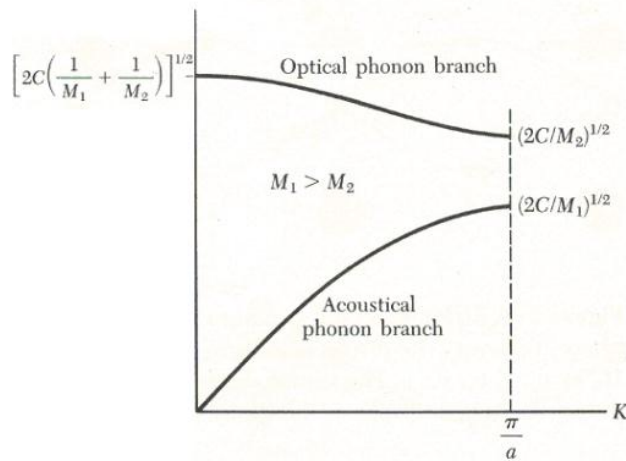


Figura 4.4 Relación de dispersión de los fonones: ramas óptica y acústica mostrando las frecuencias límite en $K = 0$ y $K = K_{max} = \pi/a$. Nótese que hay un gap de frecuencias en K_{max} donde no existe solución real.

Además, para la rama óptica en $K = 0$ se encuentra que los desplazamientos atómicos verifican la relación $u/v = -M_2/M_1$; es decir, los átomos vibran en contrafase, pero su centro de masa permanece fijo. Si los dos átomos (M_1 y M_2) tienen cargas opuestas, se puede generar este tipo de movimiento (contrafase) con el campo eléctrico de una onda de luz; de aquí procede la denominación de rama óptica. Sin embargo, para la rama acústica en $K = 0$ se obtiene que los desplazamientos atómicos verifican $u = v$; es decir, los átomos y su centro de masa se mueven en fase. La figura 4.5 muestra los desplazamientos atómicos de las dos ramas.

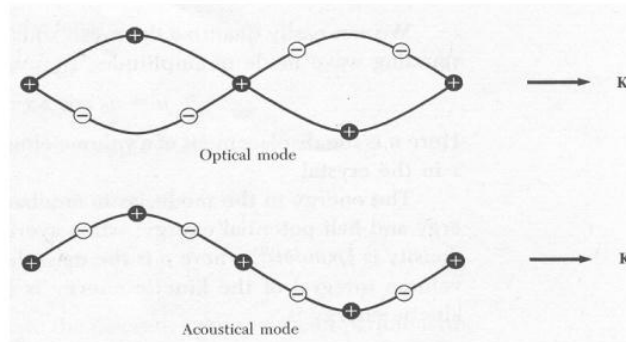


Figura 4.5 Ondas ópticas transversales y acústicas transversales en una red diatómica donde se ilustra los desplazamientos atómicos de los dos modos a la misma longitud de onda.

Si, además, se considera la polarización de las ondas elásticas, en un cristal diatómico se tendrán fonones longitudinales ópticos (LO), longitudinales acústicos (LA), transversales ópticos (TO) y transversales acústicos (TA), siendo los modos transversales degenerados. Estos resultados se pueden generalizar para el caso de que haya p átomos diferentes en la celda primitiva del cristal, entonces habrá $3p$ ramas, de las cuales (3) serán acústicas y $(3p-3)$ ópticas.



Dado que la interacción de fonones ópticos con los portadores de carga es más intensa que la correspondiente a fonones acústicos, nos centraremos en la rama óptica. Por otro lado, todo lo comentado anteriormente para cristales (material bulk) es aplicable a heteroestructuras semiconductoras de baja dimensionalidad. En estas nanoestructuras, los fonones LO y TO están confinados en las regiones donde se extienden los materiales constituyentes de la estructura. Un método experimental directo para estudiar la dinámica de los fonones en heteroestructuras es la espectroscopía Raman. Está basada en que la conservación de la energía requiere que un fotón absorba o emita un fonón para que sufra un cambio en su frecuencia. Este cambio de frecuencia se llama “desplazamiento Raman” (Raman shift). Dado que las frecuencias de los fonones están determinadas por las fuerzas interatómicas y las masas atómicas que componen el material, la espectroscopía Raman puede utilizarse para estudiar distintas propiedades de las heteroestructuras.

4.2. Dependencia del scattering electrón-fonón con la temperatura.

Los fonones son bosones por tener un spin entero; no cumplen el principio de exclusión de Pauli y siguen la estadística de Bose-Einstein. Por tanto, al aumentar la energía del sistema mediante un aumento de temperatura aumentan las vibraciones de la red. Al aumentar el número de fonones debido al aporte energético producido, aumentará el scattering electrón-fonón.

Esta dependencia se comprobará en el capítulo 8, al incluir en la función dieléctrica utilizada la contribución de los fonones a los parámetros ópticos. La contribución de fonones en la función dieléctrica ya se ha analizado en el capítulo anterior.



Capítulo 5. Dispersión de luz por nanoshells y distribución de nanoshells.

5.1. Introducción.

La luz casi nunca es observada directamente desde su fuente. La mayor parte de la luz que llega a nuestros ojos, llega de forma indirecta. Por ejemplo, la luz de una lámpara de filamento no nos manda directamente la luz, sino que recibimos la luz que ha sido dispersada por el bulbo de cristal. Para cualquier aplicación de la luz en usos industriales, hay que estudiar los fenómenos de dispersión de la luz.

Ambas absorción y scattering aminoran en parte la energía de un haz de luz, el cual atraviesa el medio. Se dice que el haz se atenúa. Esta atenuación se llama extinción. De tal forma, la extinción es la suma de scattering y absorción:

$$\text{Extinción} = \text{Absorción} + \text{scattering}. \quad 5.1$$

Si la luz atraviesa un medio perfectamente homogéneo no se produce scattering. Solamente las inhomogeneidades producen scattering. Lo cierto, es que todo material tiene inhomogeneidades al estar compuesto por moléculas, cada uno es un centro de scattering, pero el scattering observado dependerá de la disposición de estas moléculas. Así pues, en un cristal a temperaturas cercanas al cero absoluto las moléculas están colocadas de forma muy regular, de tal forma que las ondas dispersadas por cada molécula interfieren entre ellas para no originar scattering.

Así pues, para evitar esta interacción entre el scattering de partículas cercanas se despreciarán efectos de scattering múltiple, considerándose partículas aisladas.



5.2. Teoría de Mie para un nanoshell.

5.2.1. Introducción.

La teoría de Mie permite describir las propiedades ópticas de nanopartículas, en este caso se estudiarán las propiedades de una nanopartícula multicapa compuesta por un core y un shell de materiales semiconductores II-VI llamados nanoshells, embebidos en un medio aislante. Las nanoshells son especialmente interesantes, dado que es posible modificar sus propiedades ópticas, caracterizadas por la razón entre el radio del core y el radio total del nanoshell (R_c/R_s). En la figura 5.1, se representa esquemáticamente la composición del nanoshell que se utilizará en posteriores capítulos.

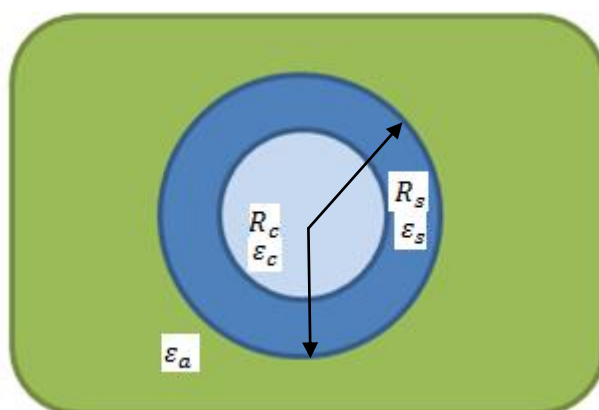


Figura 5.1 Geometría del nanoshell: ϵ_i ($i = c, s, a$) son funciones dieléctricas para el core, shell y el medio aislante, respectivamente. (R_c es el radio del core y R_s es el radio total del nanoshell).

La teoría de Mie se fundamenta en la solución a las ecuaciones de Maxwell para una esfera en coordenadas esféricas con condiciones de contorno adecuadas. Por ejemplo, la teoría de Mie explica el color rojo rubí del oro coloidal, ya que, éste tiene un plasmón resonante en 520 nm , el cual es debido a la excitación colectiva de electrones que están acoplados en el campo electromagnético transversal.

La teoría de Mie requiere que la función dieléctrica de la partícula y el medio en el cual está embebida se especifiquen, además esta teoría es fenomenológica en carácter, ya que no provee visión física de las propiedades del material, solamente las especificadas por la función dieléctrica.

En el régimen extrínseco ($2r > 50 \text{ nm}$), las propiedades ópticas se pueden describir completamente por la especificación del radio de la nanopartícula (r), utilizando la función dieléctrica bulk dependiente de la frecuencia $\epsilon(\omega)$; en este régimen, los efectos dependientes del tamaño son puramente electromagnéticos.

En el régimen intrínseco ($2r < 50 \text{ nm}$), el dipolo del plasmón de absorción es el dominante en la contribución en la sección eficaz de extinción. Además, los efectos dependientes del tamaño se deben tener en cuenta. Para ello, se emplea una función dieléctrica dependiente del radio



$\varepsilon(\omega, r)$, donde r es el radio de la nanopartícula. Este último régimen es importante por dos razones. Primero, la información sobre los cambios en las propiedades electrónicas y ópticas se observan en los cambios que se producen en $\varepsilon(\omega, r)$. Segundo, $r \ll \lambda$ (longitud de onda), la aproximación cuasiestática puede ser empleada en los cálculos. En dichos cálculos, la variación espacial del campo electromagnético se desprecia, mientras que la dependencia temporal se mantiene, simplificando considerablemente los cálculos.

Conceptualmente, la extensión de la teoría de Mie al shell es bastante sencilla, solamente se tienen que especificar las condiciones de contorno para una intercara, más el sistema core-shell dibujado en la Figura 5.1. Se aplica la teoría de scattering de Mie, obteniéndose las expresiones para la polarización y extinción del nanoshell.

Para el análisis, se tendrán en cuenta dos hipótesis. Primero, el nanoshell se considera totalmente esférico, lo cual simplifica mucho el análisis. Segundo, las interacciones entre nanopartículas (dipolo-dipolo) no se considera, dado que la concentración de nanoshells se encuentra en el rango nanomolar.

5.2.2. Teoría cuasiestática en nanoshells.

Para una correcta aplicación de la teoría cuasiestática, se considera que el diámetro de la partícula es mucho más pequeño que la longitud de onda del campo incidente. Este campo es dependiente de la temperatura, pero este no varía espacialmente con el diámetro del shell. En este caso, la solución electrostática se puede obtener como solución de la ecuación de Laplace para el potencial.

La geometría utilizada es la que se muestra en la figura 5.1. La región 1 es el core y está caracterizado por un radio R_c y la función dieléctrica $\varepsilon_c(\omega)$. El shell tiene un espesor $R_c - R_s$ y una función dieléctrica $\varepsilon_s(\omega)$. El medio aislante tiene una función dieléctrica ε_a la cual es independiente de la frecuencia. Es importante notar que las funciones dieléctricas utilizadas han sido descritas en el capítulo 3. Cada una puede tener una parte real e imaginaria dependiente de la frecuencia. La solución general para un potencial, en cada región, viene dado por:

$$\phi(r, \theta) = [A_i r + (B_i / r^2)] \cos \theta \quad 5.2$$

donde A_i y B_i son constantes, las cuales multiplican el término de monopolo y dipolo, respectivamente. Las condiciones de contorno deben de especificarse para que el potencial en core, shell y medio aislante puedan ser determinadas. Primero, tiene que haber continuidad en la componente tangencial del campo eléctrico, tal que:

$$\left(\frac{d\phi_i}{d\theta} \right)_{r=r_i} = \left(\frac{d\phi_{i+1}}{d\theta} \right)_{r=r_i} \quad 5.3$$

Segundo, tiene que haber continuidad en la componente normal del campo de desplazamiento.



$$\varepsilon_i \left(\frac{d\phi_i}{d\theta} \right)_{r=r_i} = \varepsilon_{i+1} \left(\frac{d\phi_{i+1}}{d\theta} \right)_{r=r_i} \quad 5.4$$

En la región 1, $B_1 = 0$, en la región 3 alejado del shell, se recupera el potencial $\phi_3 = -E_0 r \cos\theta$, siendo $A_3 = -E_0$. Con A_3 y B_1 calculadas, aplicando las condiciones de contorno con ecs. 5.3 y 5.4, resultan cuatro ecuaciones con cuatro incógnitas, las cuales, se pueden resolver para dar A_1, A_2, B_2 y B_3 . Así pues, el campo eléctrico en cada región, se puede obtener con $E_i = -\nabla\phi_i(r, \theta)$. Como resultado, se tienen las siguientes ecuaciones para los campos eléctricos:

$$E_1 = \frac{\varepsilon_s \varepsilon_a}{\varepsilon_s \varepsilon_1 + 2\varepsilon_a \varepsilon_2} E_0 (\cos\theta \hat{r} - \sin\theta \hat{\theta}) \quad 5.5$$

$$E_2 = \frac{3\varepsilon_a}{\varepsilon_s \varepsilon_1 + 2\varepsilon_a \varepsilon_2} \{ [(\varepsilon_c + 2\varepsilon_s) + 2(\varepsilon_c - \varepsilon_s) \times (R_c/r)^3] E_0 \cos\theta \hat{r} - [(\varepsilon_c + 2\varepsilon_s) - (\varepsilon_c - \varepsilon_s)(R_c/r)^3] E_0 \sin\theta \hat{\theta} \} \quad 5.6$$

$$E_3 = \left(2 \frac{\varepsilon_s \varepsilon_1 - \varepsilon_a \varepsilon_2}{\varepsilon_2 \varepsilon_a + 2\varepsilon_3 \varepsilon_b} \frac{R_s^3}{r^3} + 1 \right) E_0 \cos\theta \hat{r} + \left(\frac{\varepsilon_s \varepsilon_1 - \varepsilon_a \varepsilon_2}{\varepsilon_s \varepsilon_1 + 2\varepsilon_a \varepsilon_2} \frac{R_s^3}{r^3} - 1 \right) E_0 \sin\theta \hat{\theta} \quad 5.7$$

donde:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_c(3 - 2P) + 2\varepsilon_s P \quad 5.8$$

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_c P + \varepsilon_s(3 - P) \quad 5.9$$

$$P = 1 - (R_c/R_s)^3. \quad 5.10$$

P es el cociente entre el volumen total del core y el volumen total de la partícula. El campo inducido en la región fuera del shell es el mismo que un dipolo con un momento dipolar efectivo dado por $p = \varepsilon_a \alpha E_{ind}$. La polarización se escribirá como:

$$\alpha = 4\pi\varepsilon_0 r_2 \left[\frac{\varepsilon_s \varepsilon_1 - \varepsilon_a \varepsilon_2}{\varepsilon_c \varepsilon_1 + 2\varepsilon_a \varepsilon_2} \right] \quad 5.11$$

siendo $\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$ la permitividad en el vacío. Finalmente, se obtiene la sección eficaz de scattering y absorción utilizando la teoría de scattering, tal que:

$$\sigma_{sca} = \frac{128 \pi^5}{3\lambda^4} \varepsilon_a R_s^6 \left| \frac{\varepsilon_s \varepsilon_1 - \varepsilon_a \varepsilon_2}{\varepsilon_c \varepsilon_1 + 2\varepsilon_a \varepsilon_2} \right|^2 \quad 5.12$$

$$\sigma_{abs} = \frac{8 \pi^2 \sqrt{\varepsilon_a}}{\lambda} R_s^3 \text{Im} \left(\frac{\varepsilon_s \varepsilon_1 - \varepsilon_a \varepsilon_2}{\varepsilon_s \varepsilon_1 + 2\varepsilon_a \varepsilon_2} \right). \quad 5.13$$

En posteriores apartados, para estudiar el nanoshell se calcularán los coeficientes de scattering y absorción, para lo cual se divide la sección eficaz de absorción y scattering por el volumen total del nanoshell ($4R_s^3/3$), tal que:



$$Coef\ sca = \frac{96\pi^4}{3\lambda^4} \varepsilon_a R_s^3 \left| \frac{\varepsilon_s \varepsilon_1 - \varepsilon_a \varepsilon_2}{\varepsilon_2 \varepsilon_a + 2\varepsilon_3 \varepsilon_b} \right|^2 \quad 5.14$$

$$Coef\ abs = \frac{6\pi\sqrt{\varepsilon_a}}{\lambda} Im\left(\frac{\varepsilon_s \varepsilon_1 - \varepsilon_a \varepsilon_2}{\varepsilon_s \varepsilon_1 + 2\varepsilon_a \varepsilon_2}\right) \quad 5.15$$

Donde λ es la longitud de onda del campo eléctrico incidente y el resto de coeficientes ya han sido definidos anteriormente.

5.3. Teoría de Maxwell-Garnett para una distribución de nanoshells.

5.3.1. Introducción.

Cuando se tiene una distribución de nanoshells, se deben buscar parámetros que son el promedio de magnitudes físicas microscópicas, lo que se conoce como “método de mezcla”. En concreto, las reglas de mezcla de diferentes dieléctricos son fórmulas algebraicas con las cuales se puede calcular la permitividad dieléctrica de una distribución volumétrica de nanopartículas. Son función de las permitividades de cada material, las fracciones volumétricas y posiblemente de otros parámetros que caracterizan la microestructura de la mezcla. La distribución puede ser discreta, lo cual, significa que las inclusiones homogéneas están embebidas en otro medio homogéneo, siendo entonces la permitividad continua.

La clasificación de medios homogéneos y heterogéneos no es del todo exacta, ya que, el uso de ondas electromagnéticas de mayor y mayor frecuencia, siempre permite observar con mayor precisión en el medio y en el nanoshell sus propiedades estructurales. Además, parámetros, como la función dieléctrica efectiva, sólo tiene sentido en el límite de grandes longitudes de onda. Este límite corresponde a bajas frecuencias, además, las reglas de mezclas habitualmente son obtenidas de hipótesis estáticas o cuasiestáticas. El tamaño de las inclusiones en la distribución y la correlación espacial de la función dieléctrica tienen que ser pequeñas con respecto a la longitud de onda, tendremos, por tanto:

$$\varepsilon_{ef} = Re(\varepsilon_{ef}) \pm iIm(\varepsilon_{ef}) \quad 5.16$$

La permitividad puede ser compleja, ec. 5.16, donde las partes reales e imaginarias son las permitividades de las partes imaginaria y real de los materiales que componen el sistema. La validez de la permitividad dieléctrica efectiva se puede generalizar para incluir efectos de scattering de primer orden debido a las inclusiones. Dado que el scattering implica pérdidas y este efecto, da una contribución a la parte imaginaria de la función dieléctrica efectiva, la cual se puede estimar, calculando la energía que los dipolos eléctricos irradian, esta irradiación es producida por las inhomogeneidades de la distribución.



Cuando una inclusión dieléctrica es expuesta a un campo electromagnético, si es pequeña, se puede suponer que momentáneamente su campo interno es igual que el problema con una excitación estática. La polarización de la inclusión se puede modelizar resolviendo la ecuación de Laplace para el campo dentro del dispersor. No es sencillo dar un límite de frecuencia superior para la validez del concepto de permitividad efectiva, dado, que la respuesta exacta de un medio heterogéneo aleatorio es imposible de analizar. Sin embargo, se suele utilizar la siguiente regla: el tamaño de la inclusión en la distribución no debe de exceder la décima parte de la longitud de onda en el medio efectivo.

5.3.2. Reglas de mezcla y la fórmula de Maxwell-Garnett.

La distribución analizada consiste en un sistema, donde las inclusiones esféricas están embebidas en un medio aislante como se puede observar en la figura 5.2.

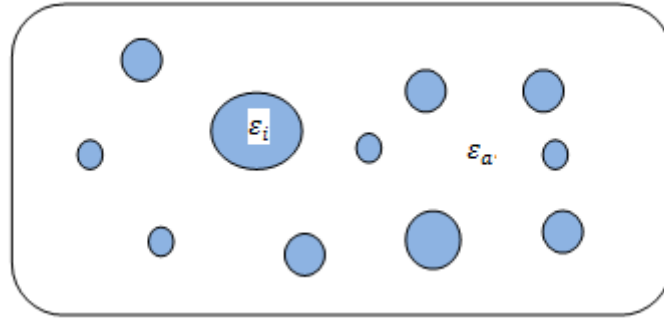


Figura 5.2 Una distribución simple: Distribuciones esféricas embebidas en un medio aislante, la permitividad de las inclusiones es ϵ_i y la del medio aislante es ϵ_a .

La polarización de una inclusión es la medida de su respuesta a un campo eléctrico incidente. En efecto, es la relación entre el momento dipolar p que es inducido en la inclusión por la polarización y el campo eléctrico externo E_a .

$$p = \alpha E_a. \quad 5.17$$

Para una esfera, la polarización es sencilla de calcular, de hecho, es proporcional al campo interno de la inclusión y el medio. Desde que el campo eléctrico E_i , inducido en una esfera, debido a un campo eléctrico uniforme externo E_a es también uniforme, estático y paralelo al campo externo se cumple la siguiente relación ec. 5.18 entre E_i y E_a , y por tanto, la polarización se puede escribir como ec. 5.19.

$$E_i = \frac{3\epsilon_a}{\epsilon_i + 2\epsilon_a} E_a \quad 5.18$$

$$\alpha = V(\epsilon_i - \epsilon_a) \frac{3\epsilon_a}{\epsilon_i + 2\epsilon_a} \quad 5.19$$

donde las permitividades de la inclusión y su medio aislantes están denotadas mediante ϵ_i y ϵ_a respectivamente. El volumen de la esfera es V . Nótese, que la inclusión de material es isotrópica y su forma tiene simetría esférica.



Ahora que se conoce la polarización de una sola esfera, la permitividad efectiva de una distribución puede ser calculada como función de la densidad de esferas en el medio con permitividad ε_a . La permitividad efectiva es la relación entre el campo externo y la media de la densidad del flujo eléctrico D :

$$D = \varepsilon_{ef} E_a = \varepsilon_a E_a + P \quad 5.20$$

En una distribución, sobre todo, cuando es densa, uno no puede asumir que el campo excita una sola inclusión (campo eléctrico E_a). La polarización circundante producida en las inclusiones aumenta el efecto del campo. El campo que excita una inclusión E_i se suele llamar campo local o campo lorenciano y es dependiente de la forma de la inclusión, en nuestro caso, al ser partículas esféricas, se puede escribir como:

$$E_i = E_a + \frac{1}{3\varepsilon_a} P. \quad 5.21$$

Utilizando la ecuación de la polarización media $p = \alpha E_i$, se obtiene la permitividad efectiva, que escrita de la siguiente forma origina la llamada fórmula de Clausius-Mossoti.

$$\frac{\varepsilon_{ef} - \varepsilon_a}{\varepsilon_{ef} + 2\varepsilon_a} = \frac{n\alpha}{3\varepsilon_a}. \quad 5.22$$

Escribiendo $f = nV$, donde n es la densidad de momentos dieléctricos p en la distribución y utilizando ec. 5.19, obtenemos:

$$\frac{\varepsilon_{ef} - \varepsilon_a}{\varepsilon_{ef} + 2\varepsilon_a} = f \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_a}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_a}. \quad 5.23$$

Esta fórmula es conocida como la formula de mezcla de Rayleigh, nótese que debido a que solamente las permitividades y el volumen aparecen en la regla de mezcla, las esferas no necesitan ser del mismo tamaño. Si todas las inclusiones son pequeñas comparadas con la longitud de onda, se obtiene la formula de Maxwell -Garnett, la cual, es la regla de Rayleigh, ec. 5.23 escrita específicamente para la permitividad efectiva, es decir:

$$\varepsilon_{ef} = \varepsilon_a + 3f\varepsilon_a \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_a}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_a - f(\varepsilon_i - \varepsilon_a)}. \quad 5.24$$

Hasta este momento, el análisis ha sido restringido a distribuciones dieléctricas, siendo las inclusiones dieléctricamente homogéneas. El problema con dispersores no homogéneas es la dificultad para calcular la polarizabilidad en dichas inclusiones. Hay ciertas formas, para las cuales, se puede encontrar una solución analítica del problema electrostático.

Una esfera multicapa es un ejemplo de un caso especial. No hay restricción para el número de capas, e incluso es resoluble el caso de perfil de permitividad radial continua en esferas. Como ejemplo, utilizaremos un sistema formado por una distribución bicapa core/shell embebida en un medio aislante. Este ejemplo será el utilizado para modelizar el sistema utilizado en el capítulo 8.



$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_a}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_a} = f \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_a)(\varepsilon_c + 2\varepsilon_s) + (R_c/R_s)^3(\varepsilon_c - \varepsilon_a)(\varepsilon_a + 2\varepsilon_a)}{(\varepsilon_s + 2\varepsilon_a)(\varepsilon_c + 2\varepsilon_s) + 2(R_c/R_s)^3(\varepsilon_c - \varepsilon_s)(\varepsilon_s - \varepsilon_a)}. \quad 5.25$$

La inclusión se compone de una multicapa esférica, cuyo core esférico tiene permitividad ε_c , el cual, está cubierto por un shell esférico con permitividad ε_s . El parámetro $(R_c/R_s)^3$ es la fracción de volumen del core respecto al total del volumen de la inclusión y, f , es la fracción volumétrica de las inclusiones en la distribución. Resolviendo la ecuación anterior para ε_{ef} , se obtiene:

$$\varepsilon_{ef} = \frac{\varepsilon_a(1 + 2Q)}{1 - Q} \quad 5.26$$

donde Q es la parte derecha de la ecuación 5.25.



Capítulo 6. Propiedades ópticas de nanoshells semiconductoras II-VI aisladas: Resultados y discusión

6.1. Introducción.

En este capítulo, se quiere estudiar, (i) el efecto de los materiales core, shell y aislante (II) el efecto de tamaño del radio del core sobre las propiedades ópticas en el rango del visible (VIS) de una nanoshell semiconductor II-VI.

Concretamente, se estudiarán y se deducirán distintos comportamientos para tres tipos de nanoshells, CdS/ZnS, CdSe/ZnS y CdSe/CdS con dos medios aislantes diferentes, vidrio y polietileno. Los radios de core (a partir de ahora R_c) y los radios totales del nanoshell (a partir de ahora R_s) que se utilizarán son: $R_c = 3, 5, 8$ nm y $R_s = 5, 7, 10$ nm.

Es importante tener en cuenta que nos encontramos ante un sistema heterogéneo compuesto por un semiconductor II-VI esférico multicapa de tipo I, en el que el ancho de banda del shell es mayor que el del core, y por tanto, electrón y hueco están confinados en el core. Es razonable pensar, pues, que el excitón esté confinado en el core [10]. Para ello, se considera que el excitón se encuentra en un pozo de potencial de paredes infinitas en la aproximación de masa efectiva, teniéndose en cuenta la transición del estado fundamental $1s_e \rightarrow 1s_h$.

Se ha utilizado la teoría de Webb [1] para determinar la función dieléctrica del core, teniendo en cuenta, el confinamiento del excitón en el estado fundamental para el material core. Para el shell, se ha considerado una función dieléctrica similar a la de los semiconductores bulk [2]. Definidas las funciones dieléctricas, se ha utilizado la teoría de scattering de Mie [11,12] para obtener los coeficientes de absorción y scattering del nanoshell.



A partir de las ecuaciones 5.14 y 5.15, los picos resonantes que observaremos estarán relacionados con la energía del excitón en el estado fundamental, siendo este estado el definido por la transición $1s_e \rightarrow 1s_h$. Es previsible en el espectro visible (VIS) que los mayores cambios observados se produzcan en parámetros del core, por ser éste el material que confina al excitón.

6.2. Nanoshells de CdS/ZnS/polietileno y CdS/ZnS/vidrio.

En la figura 6.1 se representa el coeficiente de absorción de CdS/ZnS/polietileno en función de la longitud de onda.

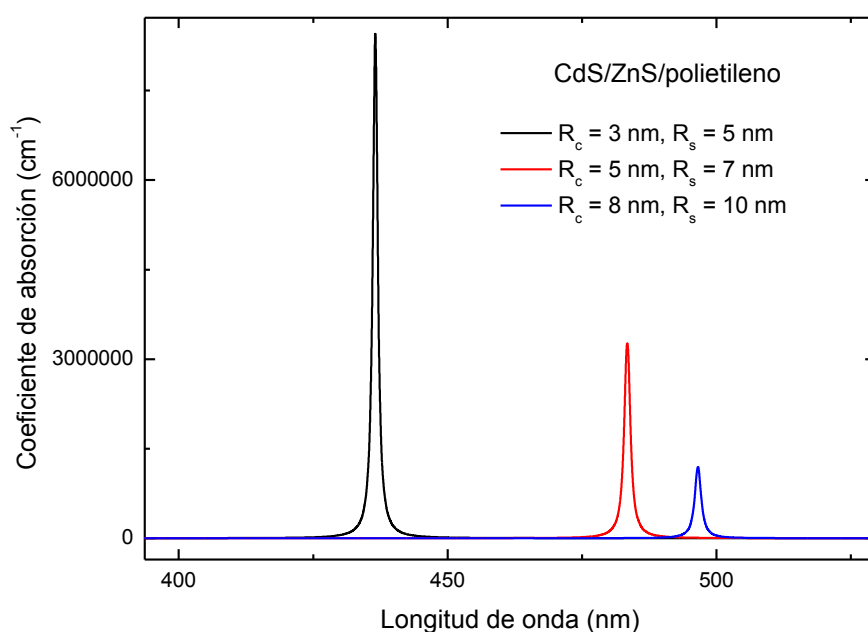


Figura 6.1 Coeficiente de absorción en función de la longitud de onda para nanoshells de CdS/ZnS/polietileno con diferentes tamaños.

Al representar el coeficiente de absorción en función de la longitud de onda, se observan picos resonantes que se pueden relacionar con la energía del excitón en el estado fundamental. Se obtiene que al aumentar el radio del core a espesor del shell constante, se produce un desplazamiento de los máximos resonantes hacia el rojo. Concretamente, para el nanoshell de $R_c = 3 \text{ nm}/R_s = 5 \text{ nm}$ se observa un máximo de absorción en 435 nm , mientras que en el nanoshell de $R_c = 5 \text{ nm}/R_s = 7 \text{ nm}$, el máximo de absorción está en 480 nm y para el nanoshell de $R_c = 8 \text{ nm}/R_s = 10 \text{ nm}$, el máximo se encuentra en 495 nm . Se calcularán las energías asociadas a los máximos de absorción, éstas son muy parecidas a las energías del excitón para cada tamaño de nanoshell.



Las correspondencias energéticas de las longitudes de onda, en las que se encuentran los picos resonantes son, 2.85 eV (435 nm), 2.58 eV (480 nm) y 2.504 eV (495 nm), las cuales son muy parecidas a la energía del excitón para CdS con tamaños $R_c = 3$ nm/ $R_s = 5$ nm, $R_c = 5$ nm/ $R_s = 7$ nm y $R_c = 8$ nm/ $R_s = 10$ nm, respectivamente.

A continuación, en la figura 6.2 se representa el coeficiente de scattering en función de la longitud de onda. Se observa que los máximos están en las mismas longitudes de onda que para el coeficiente de absorción, como debe ser; dado que los coeficientes de absorción y scattering están estrechamente ligados con la función dieléctrica del core y ésta a su vez, depende de la energía del excitón según el modelo de Webb.

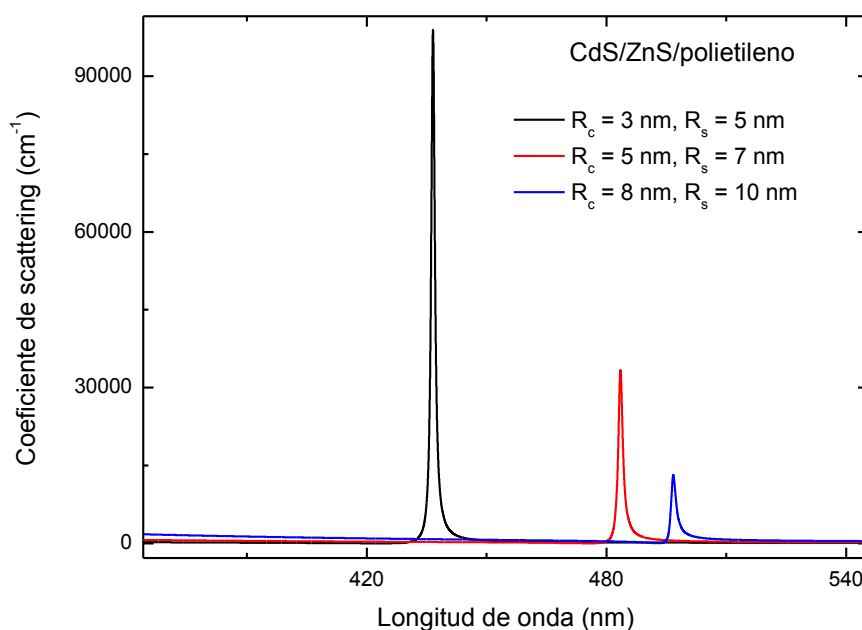


Figura 6.2 Coeficiente de scattering en función de la longitud de onda para nanoshells de CdS/ZnS/polietileno con diferentes tamaños.

Finalmente, se representa en la figura 6.3 la extinción en función de la longitud de onda para el mismo sistema. Se define la extinción como suma de los coeficientes de absorción y scattering multiplicados por radio total R_s del nanoshell [13].

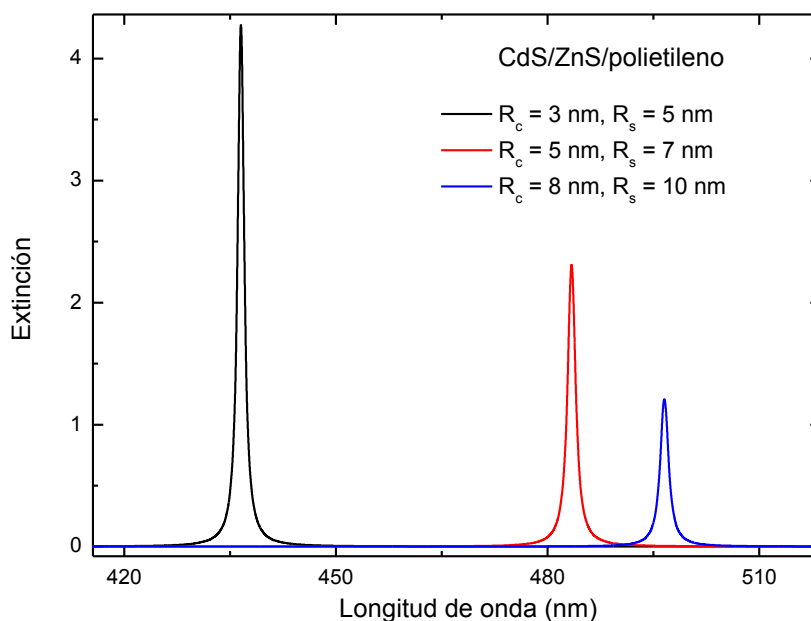


Figura 6.3 Extinción en función de la longitud de onda para nanoshells de CdS/ZnS/polietileno con diferentes tamaños.

Como es de esperar, debido a la definición de la extinción, los máximos resonantes de extinción se encontrarán en las mismas longitudes de onda que para los procesos de absorción y scattering.

Es de notar que el coeficiente de absorción es dos órdenes de magnitud mayor que el coeficiente de scattering, siendo entonces el proceso de absorción el que contribuye más significativamente en la extinción. Esta característica es típica en las nanoestructuras de baja dimensionalidad [14]. Por tanto, a partir de ahora, para los siguientes nanoshells estudiados se mostrará solamente la extinción.

En la figura 6.4, se muestra la extinción para CdS/ZnS cuando el medio aislante es vidrio. La constante dieléctrica del aislante provocará que los máximos resonantes de extinción se desplacen en longitud de onda. En los sistemas estudiados, la constante dieléctrica del polietileno es $\epsilon(\text{pe}) = 2.3$ y la constante dieléctrica del vidrio es $\epsilon(\text{v}) = 4.64$, esta diferencia provocará, en consecuencia, un desplazamiento de los máximos de extinción. Este desplazamiento es casi despreciable frente al inducido por el tamaño.

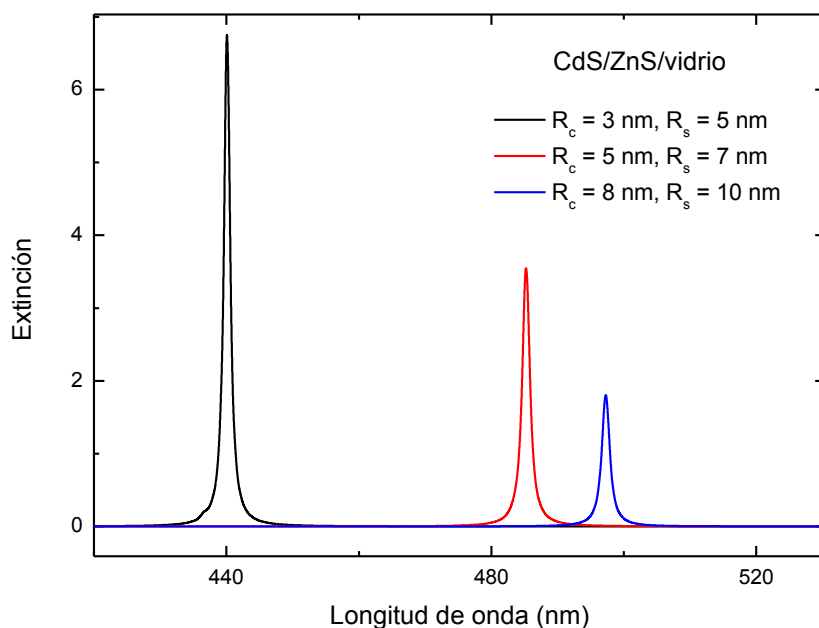


Figura 6.4. Extinción en función de la longitud de onda para nanoshells de CdS/ZnS/vidrio con diferentes tamaños.

Comparando la figura 6.4 con la figura 6.3, se produce un ligero desplazamiento al rojo de los máximos resonantes, al utilizar como medio aislante el vidrio, siendo las longitudes de onda a las que aparecen los máximos: 440 nm para el nanoshell de $R_c = 3 \text{ nm}$ / $R_s = 5 \text{ nm}$, 485 nm para el nanoshell de $R_c = 5 \text{ nm}$ / $R_s = 7 \text{ nm}$ y 498 nm para el nanoshell de $R_c = 8 \text{ nm}$ / $R_s = 10 \text{ nm}$.

Se puede observar en la figura 6.4 un aumento de la intensidad de los máximos de extinción con respecto a los observados en la figura 6.3; por ejemplo, para el nanoshell con radios $R_c = 3 \text{ nm}$ / $R_s = 5 \text{ nm}$ se produce un aumento de la intensidad de extinción de 4.2 a 6.7, mientras que para los nanoshells de $R_c = 5 \text{ nm}$ / $R_s = 7 \text{ nm}$ y $R_c = 8 \text{ nm}$ / $R_s = 10 \text{ nm}$ se produce un efecto similar.

Se deduce que las constantes dieléctricas originan variaciones muy pequeñas en las energías asociadas a los máximos de absorción y de menor orden que las originadas por el tamaño del core.



6.3. Nanoshells de CdSe/ZnS/polietileno y CdSe/ZnS/vidrio.

En este sistema, se utilizará como material core CdSe, por tanto, se obtendrá un desplazamiento de los máximos de extinción hacia el rojo, debido a la diferencia entre la energía del excitón de CdS y CdSe. Téngase en cuenta que, $E_g(\text{CdS}) = 2.5 \text{ eV}$, mientras que $E_g(\text{CdSe}) = 1.714 \text{ eV}$.

Como ya se comentó anteriormente en ecs. 5.14 y 5.15, la constante dieléctrica está directamente relacionada con los máximos resonantes de extinción, entonces, es de esperar que el desplazamiento de éstos sea debido al cambio en la energía de gap y a la variación de la constante dieléctrica del material del core. En esta nanoshell, se aumenta la constante dieléctrica de $\epsilon(\text{CdS}) = 5.5$ a $\epsilon(\text{CdSe}) = 10.2$.

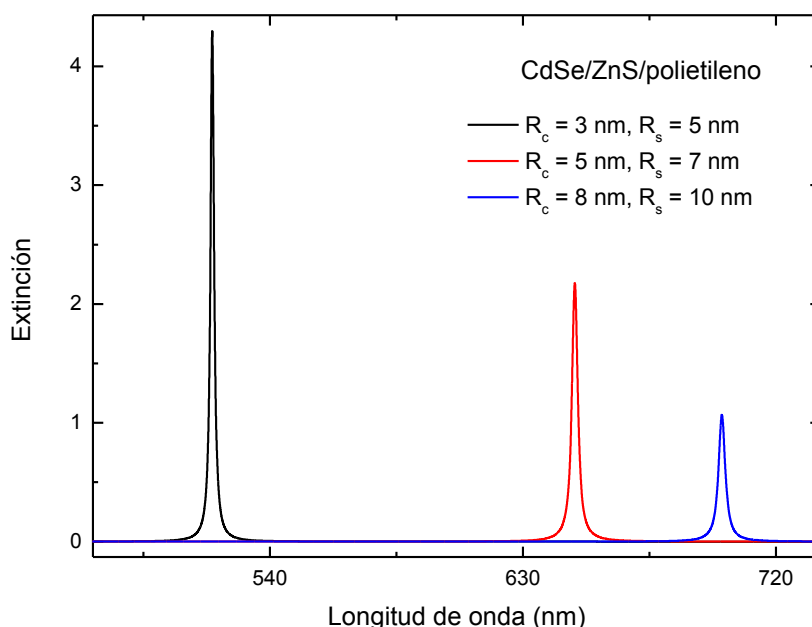


Figura 6.5 Extinción en función de la longitud de onda para nanoshells de CdSe/ZnS/polietileno con diferentes tamaños.

Ahora, los picos resonantes de extinción para el core de CdSe aparecen en: 520 nm para el nanoshell con $R_c = 3 \text{ nm} / R_s = 5 \text{ nm}$, 650 nm , para el nanoshell con $R_c = 5 \text{ nm} / R_s = 7 \text{ nm}$ y 700 nm para el nanoshell con $R_c = 8 \text{ nm} / R_s = 10 \text{ nm}$.

Las longitudes de onda en las que aparecen los máximos de extinción tienen asociada una energía, la cual, es muy parecida a la energía del excitón, estas energías son: 2.38 eV (520 nm), 1.9 eV (650 nm) y 1.77 eV (700 nm).



Como se comentó en el apartado anterior, el cambio en el aislante producirá una variación en la intensidad de los máximos de extinción y un pequeño desplazamiento hacia el rojo debido a la variación de la constante dieléctrica del vidrio respecto a la del polietileno. Así pues, los máximos resonantes de extinción aparecerán en 525 nm ($R_c = 3$ nm/ $R_s = 5$ nm), 653 nm ($R_c = 5$ nm/ $R_s = 7$ nm) y 703 nm ($R_c = 8$ nm/ $R_s = 10$ nm).

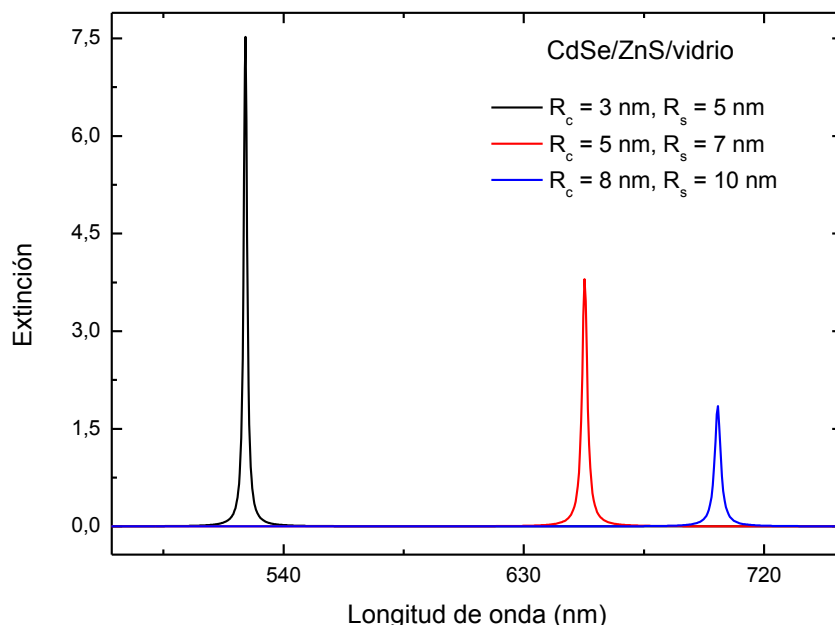


Figura 6.6 Extinción en función de la longitud de onda para nanoshells de CdSe/ZnS/vidrio con diferentes tamaños.

6.4. Nanoshells de CdSe/CdS/polietileno y CdSe/CdS/vidrio.

En este nueva nanoshell, se mantendrá el material core y se utilizará CdS para el shell. Al ser el material core el mismo, la energía del excitón se mantendrá constante con respecto al apartado anterior. Esto provocará que los cambios observados en los máximos resonantes sean suaves, dado que la energía asociada a las longitudes de ondas en las que aparecen los máximos de extinción es muy parecida a la energía del excitón.

Al cambiar el material shell respecto al caso anterior, se tendrán distintas constantes dieléctricas, los máximos resonantes dependerán de estas constantes; por lo tanto, es de esperar, que se produzcan variaciones en las longitudes de onda de los máximos de extinción, pero éstos serán menos significativos que los originados por el tamaño del core.

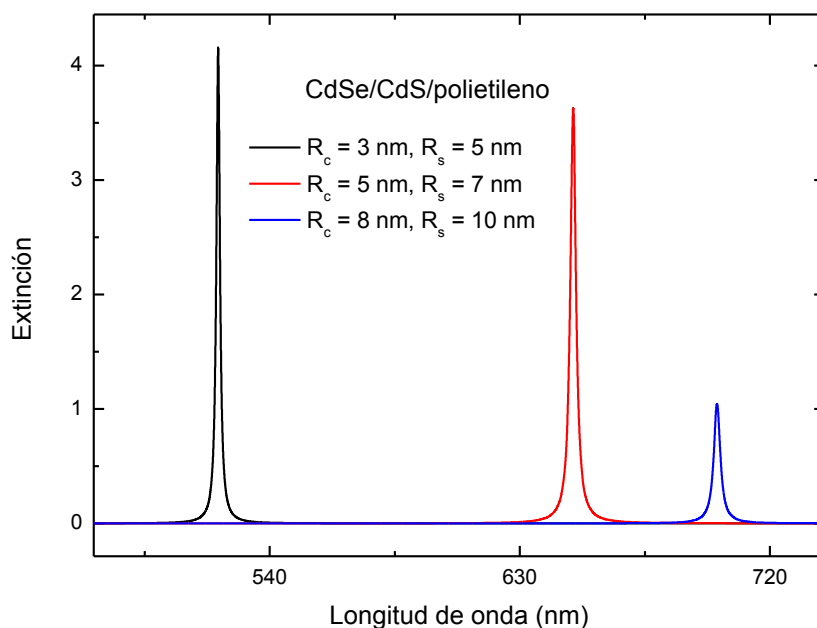


Figura 6.7 Extinción en función de la longitud de onda para nanoshells de CdSe/CdS/polietileno con diferentes tamaños.

En la figura 6.7 se identifican los nuevos máximos de extinción para las siguientes longitudes de onda, 520 nm ($R_c = 3 \text{ nm} / R_s = 5 \text{ nm}$), 650 nm ($R_c = 5 \text{ nm} / R_s = 7 \text{ nm}$) y 700 nm ($R_c = 8 \text{ nm} / R_s = 10 \text{ nm}$). En este caso, los valores son idénticos para el CdSe/ZnS/polietileno debido a que las constantes dieléctricas producen variaciones muy pequeñas, ya que la diferencia entre ambas es prácticamente despreciable. Numéricamente $\epsilon_{CdS} - \epsilon_{ZnS} = 5.5 - 5.2 = 0.3$.

En la figura 6.8, se representa la extinción para el nanoshell de CdSe/CdS, utilizando vidrio como medio aislante. Se observa un ligero desplazamiento hacia el rojo de los máximos de extinción. Como ya se comentó anteriormente, las distintas constantes dieléctricas provocarán un desplazamiento de los máximos de extinción en longitud de onda y un aumento de la intensidad de la extinción, siendo éstos 526 nm ($R_c = 3 \text{ nm} / R_s = 5 \text{ nm}$), 653 nm ($R_c = 5 \text{ nm} / R_s = 7 \text{ nm}$) y 703 nm ($R_c = 8 \text{ nm} / R_s = 10 \text{ nm}$).

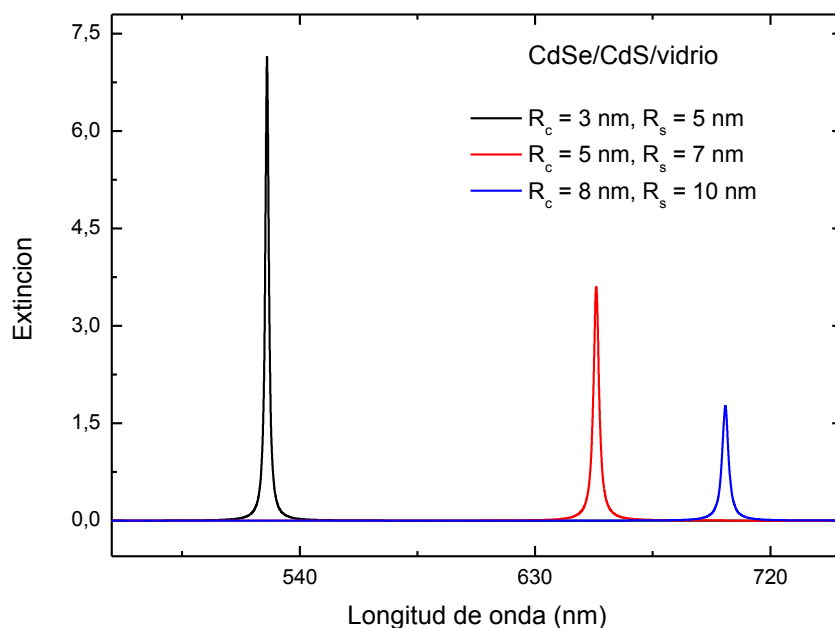


Figura 6.8 Extinción en función de la longitud de onda para nanoshells de CdSe/CdS/vidrio con diferentes tamaños.

6.5. Conclusiones.

Los nanoshells semiconductores II-VI estudiados son de tipo I y se han representado distintos parámetros ópticos centrándonos en la extinción en el rango del visible (VIS), consiguiendo un análisis de la respuesta de los máximos resonantes del nanoshell, para una longitud de onda incidente, al variar distintos parámetros. Se presentará una tabla para resumir los datos y que permita una síntesis de las variaciones producidas al utilizar distintos parámetros:

Tipo de nanoshell	$R_c = 3 \text{ nm} / R_s = 5 \text{ nm}$	$R_c = 5 \text{ nm} / R_s = 7 \text{ nm}$	$R_c = 8 \text{ nm} / R_s = 10 \text{ nm}$
CdS/ZnS/polietileno	435 nm	480 nm	495 nm
CdS/ZnS/vidrio	440 nm	485 nm	498 nm
CdSe/ZnS/polietileno	520 nm	650 nm	700 nm
CdSe/ZnS/vidrio	525 nm	653 nm	703 nm
CdSe/CdS/polietileno	520 nm	650 nm	700 nm
CdSe/CdS/vidrio	526 nm	653 nm	703 nm

Debido a que el gap del shell es mayor que el gap del core, el excitón queda confinado en el core; de tal forma, que los mayores cambios observados en los máximos resonantes se producirán cuando se varíen parámetros del material que confina el excitón. Del estudio de los casos anteriores, se pueden extraer las siguientes conclusiones referentes a los diferentes tipos de efectos:



1. *Posición del máximo resonante.* Es debido a la transición fundamental $1s_e \rightarrow 1s_h$. Al ser el semiconductor de tipo I, el excitón se encuentra confinado en el core [10] y, por tanto, el efecto más influyente sobre los máximos resonantes serán variaciones producidas en parámetros relativos al core.
2. *Efecto del tamaño del nanoshell.* En la ecuaciones ecs. 5.14 y 5.15, se pueden observar distintos parámetros de los que depende la energía del excitón. Uno de ellos es el radio del core; de tal forma, que una variación en el radio, producirá una variación en la energía del excitón, la cual, está directamente relacionada con las propiedades ópticas en el visible (VIS) del nanoshell y, en este caso, con los máximos resonantes de la extinción. En los casos estudiados, cuando se aumenta el radio del core, se consiguen desplazamientos hacia el rojo de los máximos de extinción, dado que esto supone una disminución de la energía del excitón.
3. *Efecto del cambio de material core.* A partir de la ec. 3.15, se observa cómo una de las variables de las que depende la energía del excitón es la energía del gap, la cual es una propiedad intrínseca del material, y al cambiar de material, se producirán cambios en la energía del excitón y por tanto, en los máximos resonantes. En los sistemas estudiados se pasa de $E_g(\text{CdS}) = 2.5 \text{ eV}$ a $E_g(\text{CdSe}) = 1.714 \text{ eV}$, produciéndose consecuentemente desplazamiento de los máximos de extinción hacia el rojo.
4. *Efecto del cambio de material shell y aislante.* Estos cambios traerán consigo nuevas constantes dieléctricas, debido a la distinta respuesta electromagnética que lleva asociada cada material. Esto hará que se produzcan variaciones en la intensidad y la posición de los máximos resonantes. Cuando las constantes dieléctricas a alta frecuencia de core, shell y aislante son similares, se produce desplazamiento hacia el rojo y aumento de la intensidad de los picos de extinción, pudiéndose estudiar en profundidad este efecto en referencia [12].



Capítulo 7. Contribución de fonones en las propiedades ópticas de nanoshells semiconductores II-VI: Resultados y discusión

7.1. Introducción.

En este capítulo, se procederá a estudiar las propiedades ópticas en nanoshells de CdS/ZnS/polietileno semiconductoras II-VI de tipo I, en el rango del espectro visible (VIS) e infrarrojo (IR), teniendo en cuenta la contribución de fonones bulk.

Para la obtención de los parámetros ópticos, se ha aplicado la teoría de Mie [11, 12]. El sistema es de tipo I, por tanto el ancho de banda del material del shell es mayor que el del core; en consecuencia, electrón y hueco se encuentran confinados en el core [10]. Es de esperar, que el excitón esté también confinado en el core. Para ello, se considerará que el excitón se encuentra en un pozo de paredes infinitas en la aproximación de masa efectiva, teniéndose en cuenta la transición fundamental $1s_e \rightarrow 1s_v$. Para describir este comportamiento, se utilizará una función dieléctrica adecuada para el material, teniendo en cuenta el confinamiento del excitón, utilizando la teoría de Webb [1], y añadiendo la contribución de fonones bulk para describir la función dieléctrica del core. Para el shell, se utilizará una función dieléctrica similar a la utilizada en semiconductores bulk [2].

Dado que los nanocristales son de tamaño nanométrico, la extinción, es sobre todo, debida a procesos de absorción, propiedad que se estudió en el capítulo 6 y aparece en los sistemas de baja dimensionalidad [14]. Se mostrará pues, la extinción en función del número de onda



(espectro infrarrojo (IR)) o longitud de onda (espectro visible (VIS)). Se mostrarán en las figuras la extinción evaluada con contribución y sin contribución de fonones. Además, se compararán los resultados obtenidos con nanoshells de CdS/ZnS y CdSe/ZnS con radios $R_c = 3 \text{ nm}$, $R_s = 5 \text{ nm}$.

7.2. Extinción de nanoshells de CdS/ZnS/polietileno en el rango del infrarrojo (IR).

En este rango se investigan las vibraciones de la red de los materiales del core y shell. La figura 7.1 muestra la extinción para nanoshells de CdS/ZnS/polietileno en función del número de onda, con radio $R_c = 3 \text{ nm}$ y $R_s = 5 \text{ nm}$, considerando la contribución de los fonones en la función dieléctrica del core. Se obtienen tres máximos localizados en torno a 241 cm^{-1} , 288 cm^{-1} y 306 cm^{-1} , respectivamente.

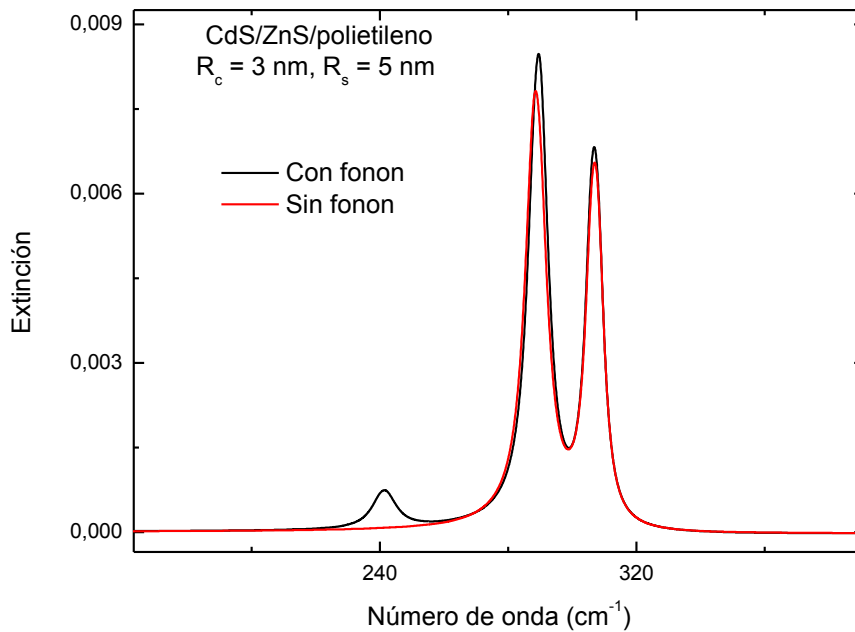


Figura 7.1 Extinción para nanoshells de CdS/ZnS/polietileno en función del número de onda con (línea negra) y sin (línea roja) contribución de fonones en la función dieléctrica del core con radios $R_c = 3 \text{ nm}$ y $R_s = 5 \text{ nm}$.

El máximo localizado en 241 cm^{-1} , se asocia a la vibración entre los átomos Cd-S [15]. Mikhelin y col [16] ha demostrado que la vibración de Cd-S confirma la formación del punto cuántico de CdS en la matriz de Landmuir-Blodgett.



El segundo máximo de 288 cm^{-1} es bastante cercano al valor experimental de 297 cm^{-1} , obtenido en un punto cuántico de CdS por espectroscopía de Raman [16]. Milekhin y col [16] asocia el valor de 297 cm^{-1} a los modos LO de los fonones de CdS, sin embargo, el valor es menor que en CdS bulk (303 cm^{-1}) [17]. Esta diferencia entre las frecuencias del fonón en las estructuras de puntos cuánticos y materiales bulk, se puede explicar por el efecto de localización de los fonones ópticos en los puntos cuánticos [17]. Es de notar que la diferencia entre 288 cm^{-1} y 297 cm^{-1} puede ser debida a diferencias entre fonones LO confinados de nanocristales de CdS/ZnS/polietileno y puntos cuánticos de CdS en matriz de Landmuir-Blodgett. Para apoyar esta idea, se debe citar el trabajo de Han y col [18] en el que han encontrado valores del pico en torno a 280 cm^{-1} en nanocristales de CdS de radio 2 nm . Estos valores fueron obtenidos por DFT (Density Functional Theory).

El pico obtenido en 306 cm^{-1} está relacionado con los modos ópticos superficiales (SO) del fonón de ZnS. La frecuencia calculada mediante el modelo dieléctrico continuo en puntos cuánticos esféricos de ZnS es 316 cm^{-1} , el cual concuerda con el valor obtenido por Raman [14]. La diferencia entre 306 cm^{-1} y 316 cm^{-1} puede ser debido al hecho de que en nuestro sistema de estudio ZnS es el shell del nanocristal en vez de un punto cuántico de ZnS.

En trabajos anteriores, utilizando el modelo dieléctrico continuo, se obtiene que el valor del pico relativo a los modos SO del ZnS se localiza en torno a 303 cm^{-1} en nanoshells de CdS/ZnS/polietileno cuando el cociente R_s/R_c es aproximadamente 1.7 [19], como es el caso del sistema estudiado. La ausencia en el espectro infrarrojo (IR) de frecuencias de los modos LO y TO de los fonones de ZnS concuerda con los resultados obtenidos por espectroscopia Raman en puntos cuánticos pequeños, de ZnS [16]. Milekhin y col [16] concluye que en puntos cuánticos pequeños la razón de los átomos de la superficie respecto de los átomos del núcleo es relativamente grande, además, en el caso de que el número de átomos de la superficie es igual o mayor al que se encuentra en el núcleo (volumen) del punto cuántico, la contribución de las capas de la superficie al scattering por espectroscopía Raman se hace muy significativo.

Cuando no se tiene en cuenta la contribución de los fonones en la función dieléctrica del core, el máximo en 241 cm^{-1} no aparece, dado que está relacionado con la vibración de CdS. Entonces, se puede deducir que la inclusión de la contribución de los fonones en los cálculos teóricos es necesaria para reproducir el espectro experimental obtenido por espectroscopia Raman en los nanoshells de CdS/ZnS.

Para investigar los efectos de tamaño en el espectro infrarrojo (IR) se muestra en la figura 6.2 la extinción en función del número de onda con $R_c = 5\text{ nm}$ y $R_s = 7\text{ nm}$. Los tres máximos resonantes están ligeramente desplazados 2 cm^{-1} con respecto a las posiciones obtenidas para el nanoshell con $R_c = 3\text{ nm}$ y $R_s = 5\text{ nm}$. El desplazamiento se puede explicar como efecto de la localización de fonones en sistemas de baja dimensionalidad [20,21].

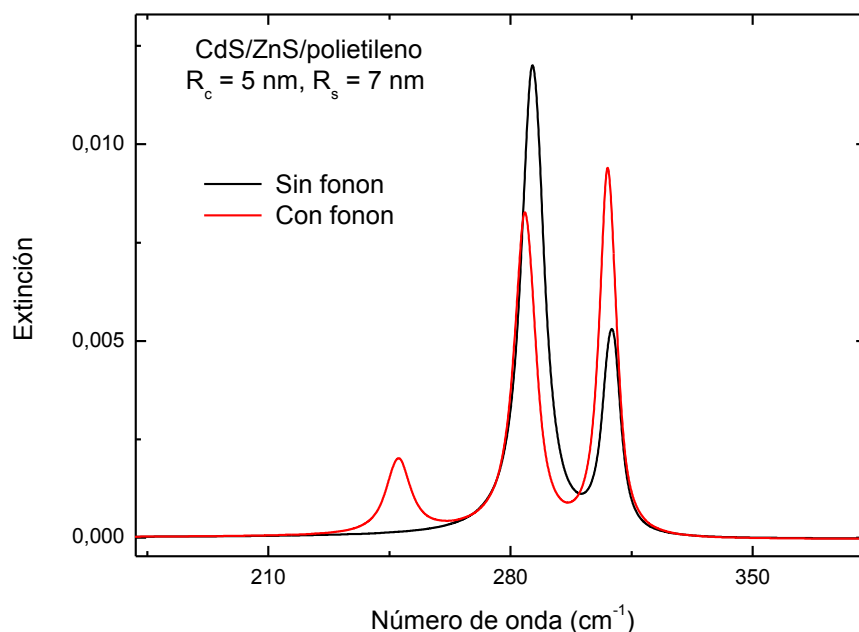


Figura 7.2 Extinción para nanoshells de CdS/ZnS/polietileno en función del número de onda con (línea negra) y sin (línea roja) contribución de fonones en la función dieléctrica del core con radios $R_c = 5$ nm y $R_s = 7$ nm.

Otro efecto interesante que se observa en el espectro IR para los máximos resonantes es el aumento de la intensidad de éstos, al aumentar el radio. Esta característica ha sido analizada en la literatura para nanoshells de CdS/ZnS [12]. De nuevo, se observa que si no se tienen en cuenta la contribución de los fonones en la función dieléctrica del core, el máximo relacionado con la vibración de Cd-S desaparece.

En la figura 7.3 se muestra la dependencia de los tres máximos resonantes con el cociente R_s/R_c . Se observa, cómo el mayor desplazamiento de los máximos se obtiene en la rama correspondiente a los modos LO de los fonones de CdS, produciéndose un desplazamiento al azul al aumentar el valor de R_s/R_c . En cambio, en los máximos relacionados con los modos SO de ZnS y los máximos debidos a la vibración Cd-S se produce un desplazamiento hacia el rojo de los máximos de extinción al aumentar la razón R_s/R_c .

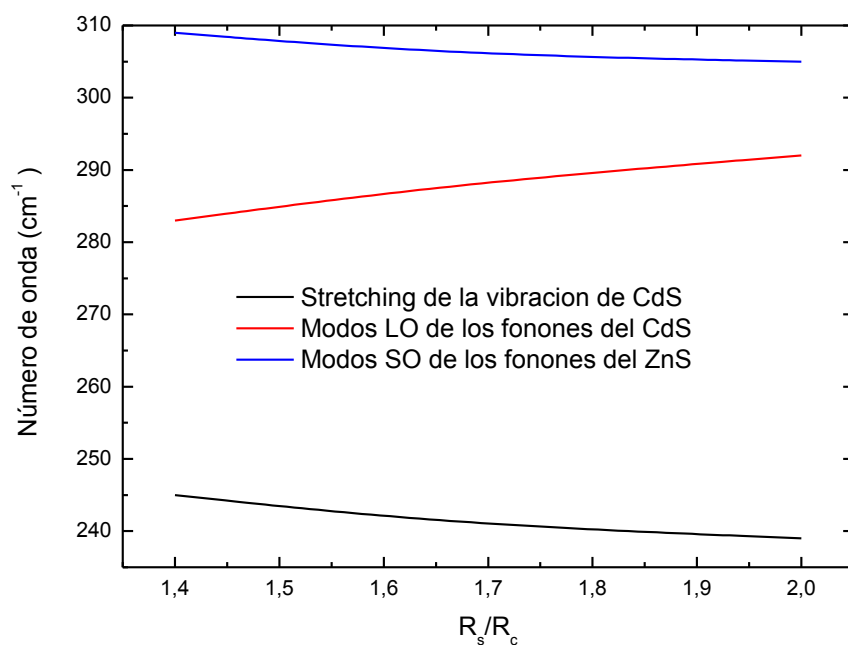


Figura 7.3 Dependencia de las ramas de los fonones para nanoshells de CdS/ZnS/polietileno con el cociente R_s/R_c .

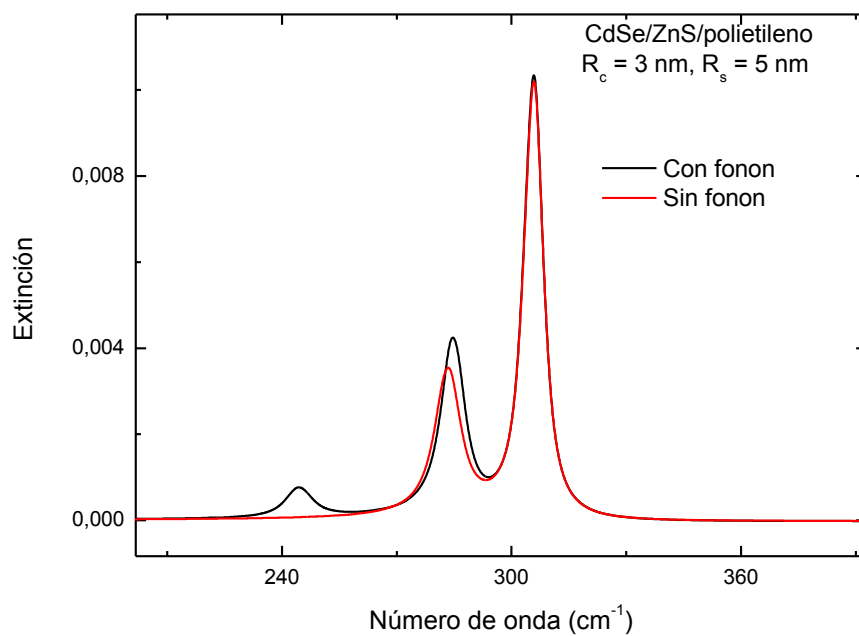


Figura 7.4 Extinción para nanoshells de CdSe/ZnS/polietileno en función del número de onda con (línea negra) y sin (línea roja) contribución de fonones en la función dieléctrica del core con radios $R_c = 3 \text{ nm}$ y $R_s = 5 \text{ nm}$.



A continuación, se estudiará el efecto de la contribución de fonones cuando el nanoshell es CdSe/ZnS/polietileno en función del número de onda, con radio $R_c = 3 \text{ nm}$ y $R_s = 5 \text{ nm}$ en el espectro IR. Los máximos están localizados en 244 cm^{-1} , 284 cm^{-1} y 306 cm^{-1} .

El primer máximo está localizado en 244 cm^{-1} , el cual se encuentra 3 cm^{-1} desplazado hacia el azul con respecto al máximo correspondiente al nanoshell de CdS/ZnS/polietileno. Este desplazamiento es debido a que el primer máximo se asocia a la vibración producida por el Cd-Se. Al ser más masivo el selenio (Pm: 34) con respecto al sulfuro (Pm: 16), esto influirá en la vibración que presenta con el átomo de cadmio.

El segundo máximo se encuentra en 284 cm^{-1} desplazado hacia el azul aproximadamente 4 cm^{-1} respecto al máximo obtenido para el nanoshell de CdS/ZnS/polietileno. Esto es debido a que los fonones LO del CdSe son más energéticos que los fonones LO del CdS, lo cual se observa en los máximos resonantes de extinción desplazados al azul [22]. Por último, la posición del tercer máximo se mantiene constante, pues el shell es del mismo material en ambos sistemas, por tanto, el máximo correspondiente a los modos SO de los fonones del ZnS aparece en la misma posición.

Observando los resultados, se puede concluir que en el espectro IR para nanoshells semiconductoras II-VI, la inclusión de la contribución de los fonones en la función dieléctrica del core es necesaria para evaluar todas las vibraciones de la red de los materiales contribuyentes del nanoshell. Los efectos de tamaño se observan en la localización de los fonones con una variación en la frecuencia de éstos al cambiar los tamaños. Por último, los efectos del cambio de material provocarán cambios en las posiciones de los máximos resonantes en función de las propiedades ópticas del nuevo material.

7.3. Extinción en nanoshells de CdS/ZnS/polietileno en el rango del visible (VIS).

En este rango, se investigará el efecto del tamaño en las transiciones ópticas del excitón $1s_e \rightarrow 1s_h$. Considerando la contribución de los fonones en la función dieléctrica del core, se investigará el acoplamiento del fonón con el excitón en nanoshells de CdS/ZnS/polietileno y, posteriormente, se comparará con un nanoshell de CdSe/ZnS/polietileno.

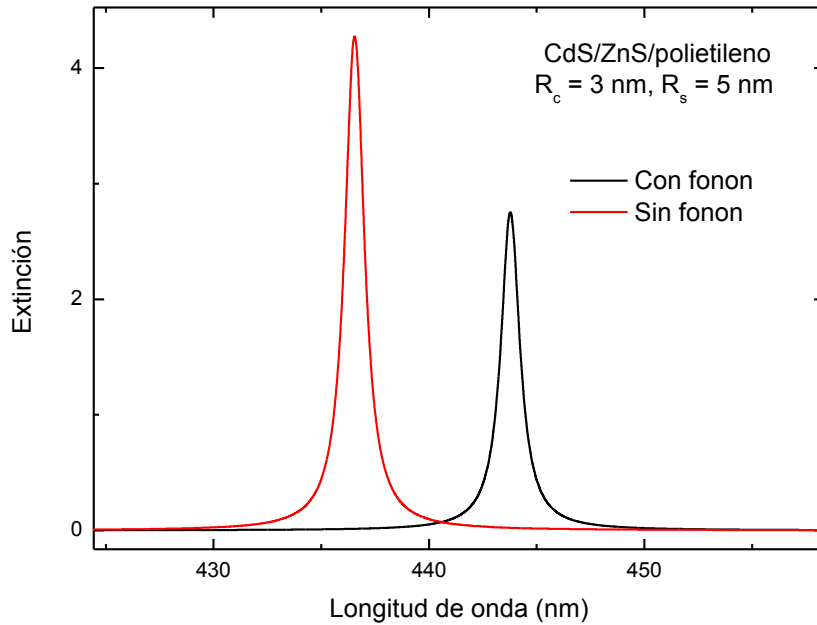


Figura 7.5 Extinción para nanoshells de CdS/ZnS/polietileno en función del número de onda con (línea negra) y sin (línea roja) contribución de fonones en la función dieléctrica del core con radios $R_c = 3 \text{ nm}$ y $R_s = 5 \text{ nm}$.

La figura 7.5 muestra la extinción para nanoshells de CdS/ZnS/polietileno en función de la longitud de onda con radio $R_c = 3 \text{ nm}$ y $R_s = 5 \text{ nm}$. Se observan máximos resonantes muy afilados localizados en 436 nm (sin contribución de fonones) y en 443 nm (con contribución de fonones). Mediante la ec. 3.15 que describe la energía del excitón del core, se asignan estos máximos a transiciones ópticas $1s_e \rightarrow 1s_h$ para cores de CdS de radio 3 nm . Los sistemas estudiados son de tipo I, donde los excitones están confinados en el core. La diferencia entre los dos máximos observados es de aproximadamente 6 nm , lo cual corresponde a una diferencia de energía de aproximadamente 30 meV . Esta energía se puede considerar que es la correspondiente al acoplamiento entre el excitón y los modos LO y SO de los fonones en nanocristales de CdS/ZnS.

La intensidad del pico resonante es menor cuando se incluye la contribución de los fonones, se deduce, pues, que las vibraciones de la red provocan un efecto de apantallamiento en los portadores de carga en los nanoshells, disminuyendo, en consecuencia, la fuerza de interacción entre la luz incidente y el campo eléctrico debido a los portadores de carga.

Para investigar los efectos del tamaño del core, se muestra en la figura 7.6 la extinción para nanoshells de CdS/ZnS/polietileno en función la longitud de onda con radio $R_c = 5 \text{ nm}$ y $R_s = 7 \text{ nm}$. Como en la figura anterior, obtenemos un máximo resonante muy afilado localizado en 483 nm (sin fonones) y a 487 nm (con fonones).

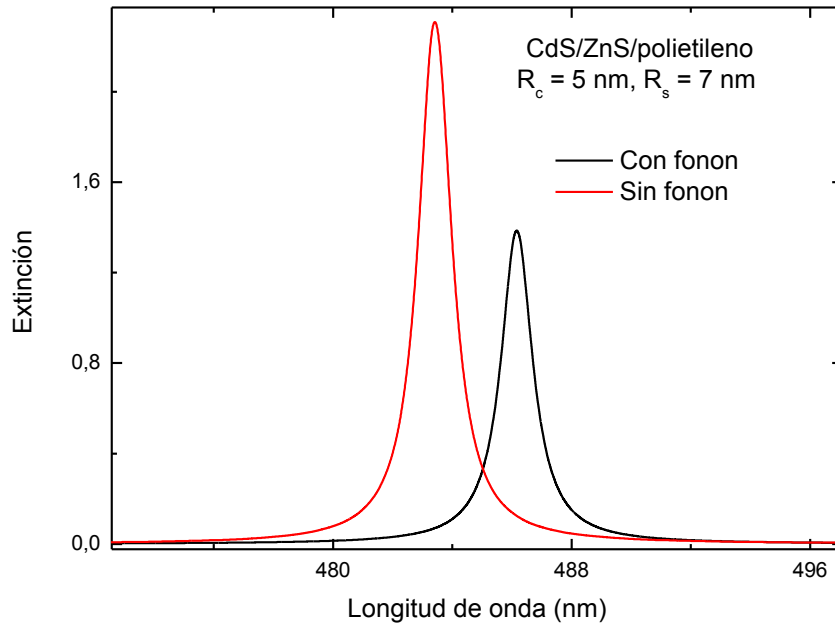


Figura 7.6 Extinción para nanoshells de CdS/ZnS/polietileno en función del número de onda con (línea negra) y sin (línea roja) contribución de fonones en la función dieléctrica del core con radios $R_c = 5 \text{ nm}$ y $R_s = 7 \text{ nm}$.

Los máximos resonantes están relacionados con la transición óptica $1s_e \rightarrow 1s_h$ de un excitón de CdS con radio $R_c = 5 \text{ nm}$. Como el radio del core aumenta, la energía del excitón es menor, entonces se produce un desplazamiento al rojo de los máximos resonantes con respecto a los obtenidos para $R_c = 3 \text{ nm}$. De nuevo, el desplazamiento al rojo de los máximos resonantes es de aproximadamente 4 nm , esta diferencia de longitudes de onda corresponde a una diferencia de energía de aproximadamente 21 meV , la cual está asociada a la energía de acoplamiento del excitón-fonón. Comparando con el valor obtenido anteriormente de 30 meV , podemos deducir que el acoplamiento excitón-fonón tiene una dependencia con el tamaño del nanoshell, esta característica ha sido investigada en la referencia [23].

En concreto, Nomura y col. [23] lo atribuye a una disminución del parámetro de Huang-Rhys en los microcristales semiconductores II-VI cuando el núcleo del nanocristal aumenta de tamaño causando una reducción del acoplamiento excitón-fonón como se ha comentado anteriormente. Además, se observa cómo al aumentar el radio e incorporar la contribución de los fonones a la función dieléctrica, se produce una disminución en la intensidad de la extinción en los máximos resonantes, numéricamente las intensidades en unidades arbitrarias son, 4.2 ($R_c = 3 \text{ nm}$, sin fonón), 2.7 ($R_c = 3 \text{ nm}$, con fonón), 2.3 ($R_c = 5 \text{ nm}$, sin fonón) y 1.7 ($R_c = 5 \text{ nm}$, con fonón).



Por último, se representa en la figura 7.7, la extinción para nanoshells de CdSe/ZnS/polietileno en función de la longitud de onda, con radio $R_c = 3 \text{ nm}$ y $R_s = 5 \text{ nm}$. Los máximos resonantes se encuentran localizados en 520 nm y 540 nm .

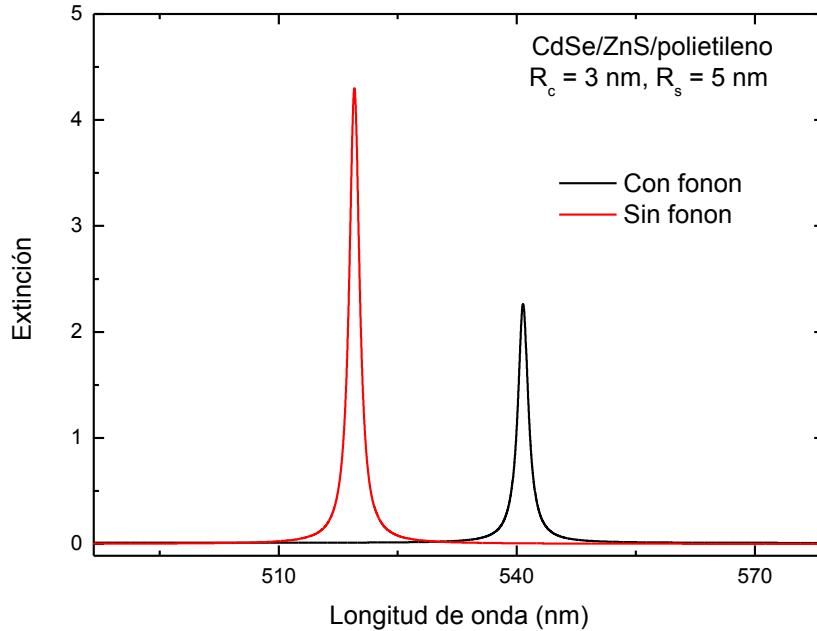


Figura 7.7 Extinción para nanoshells de CdSe/ZnS/polietileno en función del número de onda con (línea negra) y sin (línea roja) contribución de fonones en la función dieléctrica del core con radios $R_c = 3 \text{ nm}$ y $R_s = 5 \text{ nm}$.

Utilizando como material core CdSe, se producirá un desplazamiento al rojo con respecto a los máximos resonantes que se observan en la figura 7.5, dado que el CdSe tiene una menor energía de gap y, como, ya se vio en el capítulo 6, esto provocará que los máximos resonantes debidos a la energía del excitón se desplacen hacia el rojo.

Se observa además que entre los dos máximos resonantes hay una diferencia de aproximadamente 20 nm , diferencia que corresponde a una energía de 103 meV . Se podría pensar que el acoplamiento excitón-fonón es dependiente del material core dado que la energía del excitón es dependiente del material core. Es esperable, pues, que al tener un excitón menos energético, el efecto de acoplamiento sea mayor y, por tanto, la separación entre ambos máximos sea mayor. Con los resultados obtenidos, se concluye que para el espectro VIS en nanoshells semiconductoras II-VI de tipo I, la inclusión de la contribución de los fonones en la función dieléctrica del core es necesaria para modelizar la evidencia experimental del acoplamiento excitón-fonón.



7.4. Conclusiones.

La contribución de los fonones en el espectro óptico del IR y del VIS en nanoshells semiconductoras II-VI de tipo I ha sido investigada mediante la teoría de scattering de Mie, definiendo funciones dieléctricas apropiadas para las partes constitutivas del nanoshell. Para el core, se ha considerado una función dieléctrica, teniendo en cuenta, el confinamiento espacial de los portadores de carga, junto con la contribución de los fonones. Para el shell, se ha utilizado una función dieléctrica, similar a la utilizada en semiconductores bulk. Además, la contribución de los fonones bulk muestra características de especial interés para las propiedades ópticas de los nanoshells semiconductores II-VI. Se podría concluir de la siguiente forma:

1. Independientemente de la diferencia en los tamaños de core y shell, se observan 3 máximos resonantes en el espectro IR, cuando se tiene en cuenta la contribución de los fonones. Los máximos corresponden a la vibración de Cd-S, a los modos de los fonones LO del CdS y SO del ZnS, respectivamente.
2. En el espectro IR, se observa cómo el incremento del cociente R_s/R_c induce un desplazamiento al rojo de la vibración de Cd - S y de los modos SO de ZnS, mientras que los modos LO de los fonones del CdS induce un desplazamiento al azul.
3. En el espectro VIS, obtenemos máximos muy pronunciados relacionados con la transición óptica $1s_e \rightarrow 1s_h$ en el core de CdS. Este máximo se desplaza al rojo cuando el tamaño del core aumenta, debido al hecho de que la energía del excitón disminuye al aumentar el tamaño del core.
4. La contribución de los fonones en el espectro VIS se puede observar calculando la diferencia de energías entre los dos máximos observados, concluyendo que la energía de acoplamiento fonón-excitón disminuye con el aumento del radio del core.
5. Un cambio en el material core, provocará en el espectro IR un desplazamiento de los máximos resonantes asociados a las vibraciones de la red del core. En el espectro VIS, la misma variación de material del core induce una variación en la energía del excitón, la cual está relacionada con el acoplamiento excitón-fonón del core provocando un desplazamiento en los máximos.
6. Los efectos de confinamiento en los modos de vibración de la red, así como en los portadores de carga son obtenidos cuando el tamaño del nanoshell es menor.



Capítulo 8. Propiedades ópticas de una distribución de nanoshells. Efecto de la temperatura y del factor de volumen: Resultados y discusión

8.1. Introducción.

Utilizando la ley de Varshini [4], se han estudiado los efectos de la temperatura en el gap del material core que influirá, en consecuencia, en la función dieléctrica efectiva de una distribución de nanocristales semiconductores II-VI de CdSe/ZnS/polietileno de tipo I, donde los electrones y los huecos se encuentran confinados en los cores, siendo entonces factible que el excitón se encuentre localizado en dicha región [10]. En este trabajo, se considerará que el confinamiento de los portadores de carga (electrón y hueco) es en un potencial de barreras infinitas en la aproximación de masa efectiva, utilizándose las ecs. 3.15 y 3.25 para la energía del excitón.

Se considerará que se dispone de una distribución de nanoshells, por lo tanto, será necesario calcular una función dieléctrica efectiva, mediante la teoría de Maxwell-Garnett [3]. Se ha tenido en cuenta el confinamiento del excitón en el material del core, utilizando una función dieléctrica apropiada para core [1]. Para el shell, se ha considerado una función dieléctrica similar a la de los semiconductores bulk [2].



Además, se utilizará la relación de Valerini [9] para modelizar el FWHM (Full Width at Half Maximum), donde se describe la dependencia del ensanchamiento del máximo del excitón con la temperatura, debido a la contribución de varios efectos (interacciones excitón-fonón, fluctuaciones en tamaño, composición, forma etc.).

Se estudiarán los efectos de la fracción volumétrica, y la variación de temperatura en la parte real e imaginaria de la función dieléctrica efectiva (ϵ_{ef}), estos parámetros están directamente relacionados con los coeficientes ópticos, como, por ejemplo los coeficientes de reflexión y transmisión. Los resultados se mostrarán como función de la longitud de onda de la luz incidente en el rango visible (VIS).

8.2. Distribución de nanoshells de CdSe/ZnS/polietileno con $R_c = 5 \text{ nm}$ / $R_s = 7 \text{ nm}$ y $f = 0.01$ para temperaturas 50 - 350 K.

A partir de la ecuación de la energía del excitón, se analizará la naturaleza de los diferentes picos resonantes, y estudiando la parte real e imaginaria de la ec. 5.26, se investigarán los efectos de la temperatura en dichos máximos. Las figuras 8.1 y 8.2 muestran, respectivamente, la parte imaginaria y real de ϵ_{ef} para una distribución de nanoshells de CdSe/ZnS/polietileno para un rango de temperaturas de 50-300 K con radio $R_c = 5 \text{ nm}$, $R_s = 7 \text{ nm}$ y una fracción volumétrica $f = 0.01$.

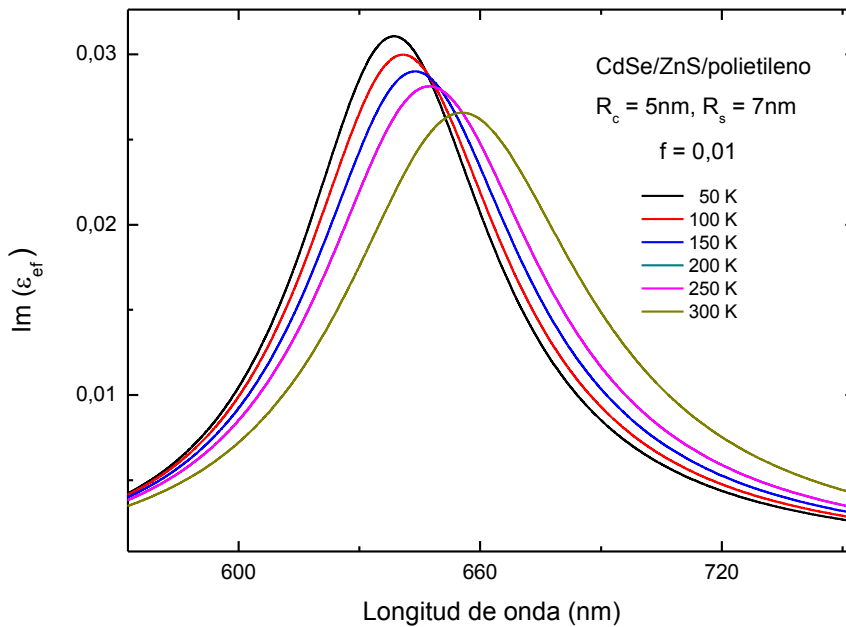


Figura 8.1 Parte imaginaria de ϵ_{ef} en función de la longitud de onda para distribuciones de nanoshells de CdSe/ZnS/polietileno con $R_c = 5 \text{ nm}$ / $R_s = 7 \text{ nm}$ y $f = 0.01$, para diferentes temperaturas.

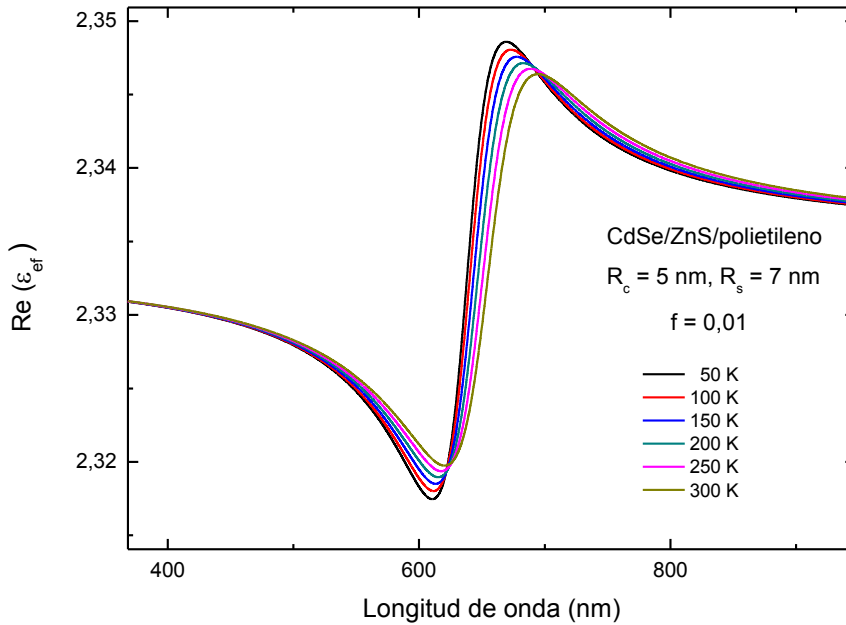


Figura 8.2 Parte real de ϵ_{ef} en función de la longitud de onda para distribuciones de nanoshells de CdSe/ZnS/polietileno con $R_c = 5 \text{ nm}$ / $R_s = 7 \text{ nm}$ y $f = 0.01$, para diferentes temperaturas.

La parte real e imaginaria de ϵ_{ef} para diferentes temperaturas presenta una región de bandas ópticas resonantes centradas en 645 nm . Usando la ec. 5.26 se puede asignar los picos resonantes de 638 nm a 652 nm , para cores de CdSe de $R_c = 5 \text{ nm}$ y en un rango de temperaturas de 50 K a 300 K .

Como se puede observar en las figuras 8.1 y 8.2, hay un desplazamiento al rojo de unos 14 nm del pico resonante del core, al aumentar la temperatura de 50 K a 300 K . Además, se observa una disminución de la intensidad del pico en torno al 16.6% y un incremento de FWHM del 19% al aumentar la temperatura desde 50 K hasta 300 K .

Este desplazamiento al rojo de los máximos resonantes es consecuencia del estrechamiento del gap de la energía del core, el cual, está modelizado con la ley de Varshini, siendo la expansión térmica despreciada, al ser ésta muy pequeña comparada con el efecto descrito por Varshini. De hecho, considerando un coeficiente de dilatación térmica lineal de CdSe ($7.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [9] se producirá una variación en la longitud de onda de $9.25 \times 10^{-3} \text{ nm}$ al aumentar la temperatura en el rango $50\text{-}300 \text{ K}$, cuyo valor es mucho más pequeño que el desplazamiento observado.

En las figuras 8.3, 8.4 y 8.5 se representan la posición, FWHM e intensidad de los máximos resonantes de una distribución de nanoshells de CdSe/ZnS/polietileno con $R_c = 5 \text{ nm}$ / $R_s = 7 \text{ nm}$ y $f = 0.01$ en función de la temperatura, respectivamente.

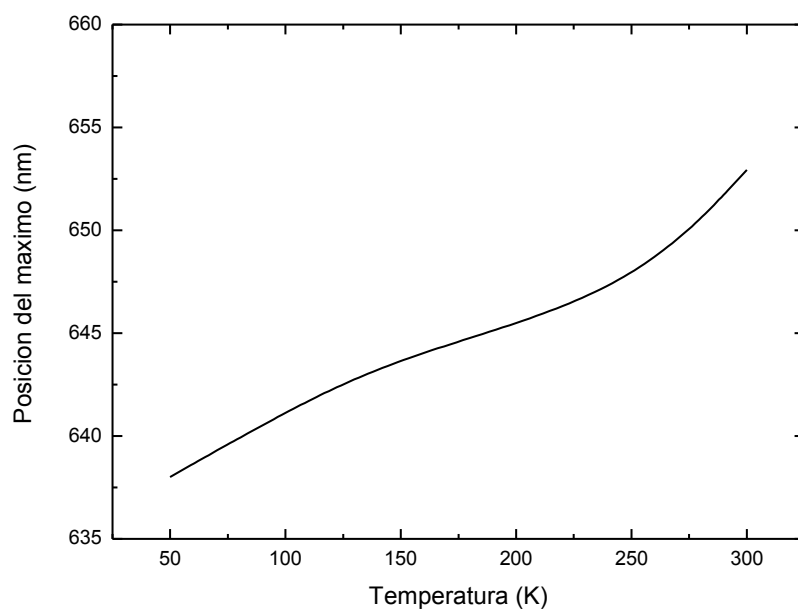


Figura 8.3 Posición de los máximos resonantes de $\text{Im}(\epsilon_{ef})$ de distribuciones de CdSe/ZnS/polietileno con $R_c = 5 \text{ nm}$ / $R_s = 7 \text{ nm}$ y $f = 0.01$, en función de la temperatura.

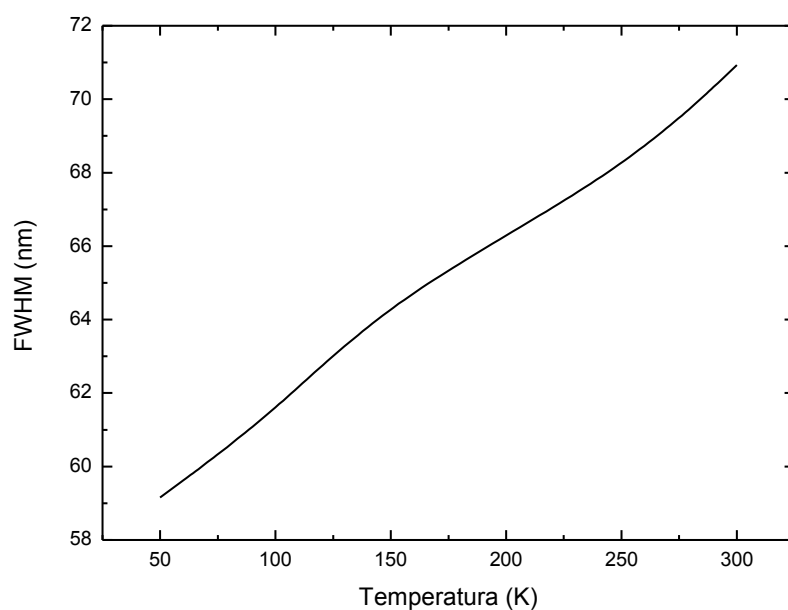


Figura 8.4 FWHM de $\text{Im}(\epsilon_{ef})$ de distribuciones de CdSe/ZnS/polietileno con $R_c = 5 \text{ nm}$ / $R_s = 7 \text{ nm}$ y $f = 0.01$, en función de la temperatura.



El incremento de FWHM observado en la figura 8.4 es consecuencia del ensanchamiento del pico del excitón debido a los diferentes procesos de scattering electrón-fonón, tal como se considera en la ec. 3.27.

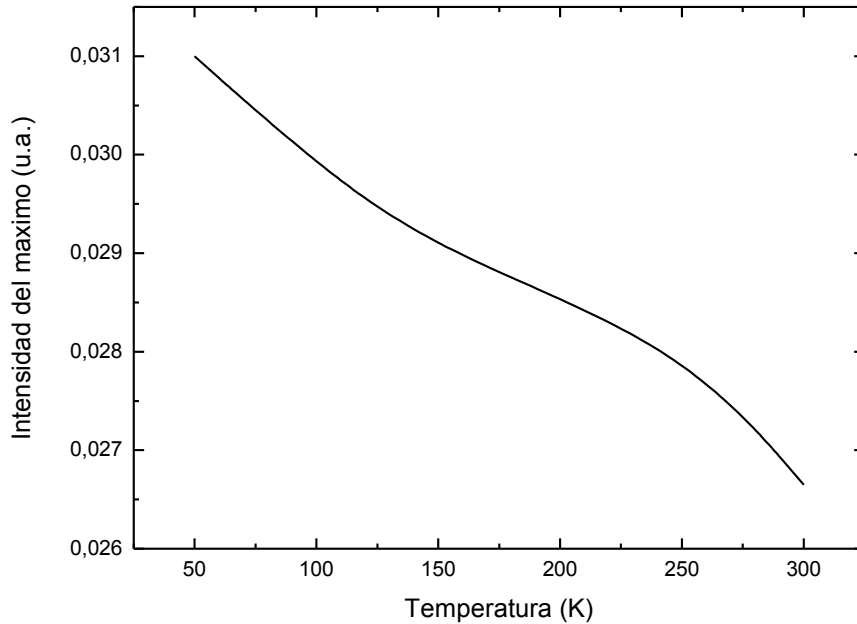


Figura 8.5 Intensidad de los máximos resonantes de $Im(\epsilon_{ef})$ de CdSe/ZnS/polietileno con $R_c = 5 \text{ nm}$ / $R_s = 7 \text{ nm}$ y $f = 0.01$, en función de la temperatura.

Adicionalmente a las figuras 8.3, 8.4 y 8.5, se observa la relación casi lineal entre las posiciones de los máximos, el ensanchamiento de FWHM y la intensidad de $Im(\epsilon_{ef})$ con la temperatura, respectivamente. Estas dependencias con la temperatura son similares a las obtenidas por Valerini [9] y Walter [24] en el espectro de fotoluminiscencia de nanocristales de CdSe/ZnS con aislante de poliestireno y matrices de poli(lauryl metacrilato), respectivamente.

8.3. Distribución de nanoshells de CdSe/ZnS/polietileno, con $R_c = 5 \text{ nm}$ / $R_s = 7 \text{ nm}$ y $f = 0.1$ para temperaturas 50 - 350 K.

Para estudiar los efectos de la fracción volumétrica sobre el sistema, las figuras 8.6 y 8.7 muestran, respectivamente, las partes imaginaria y real de ϵ_{ef} para la distribución de nanoshells de CdSe/ZnS/polietileno con radio $R_c = 5 \text{ nm}$, $R_s = 7 \text{ nm}$ y fracción volumétrica $f = 0.1$.

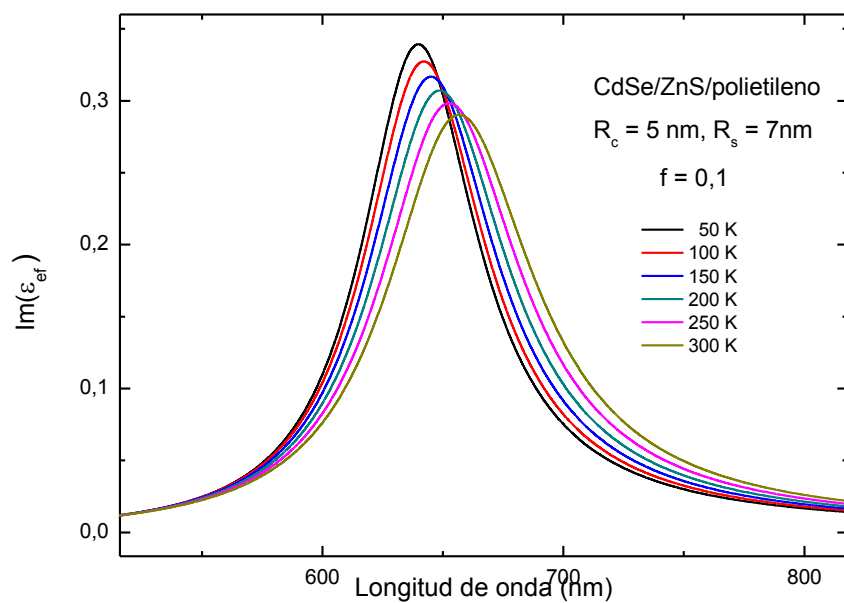


Figura 8.6 Parte imaginaria de ϵ_{ef} para distribuciones de CdSe/ZnS/polietileno con $R_c = 5 \text{ nm}$ / $R_s = 7 \text{ nm}$ y $f = 0.1$ para diferentes temperaturas, en función de la longitud de onda.

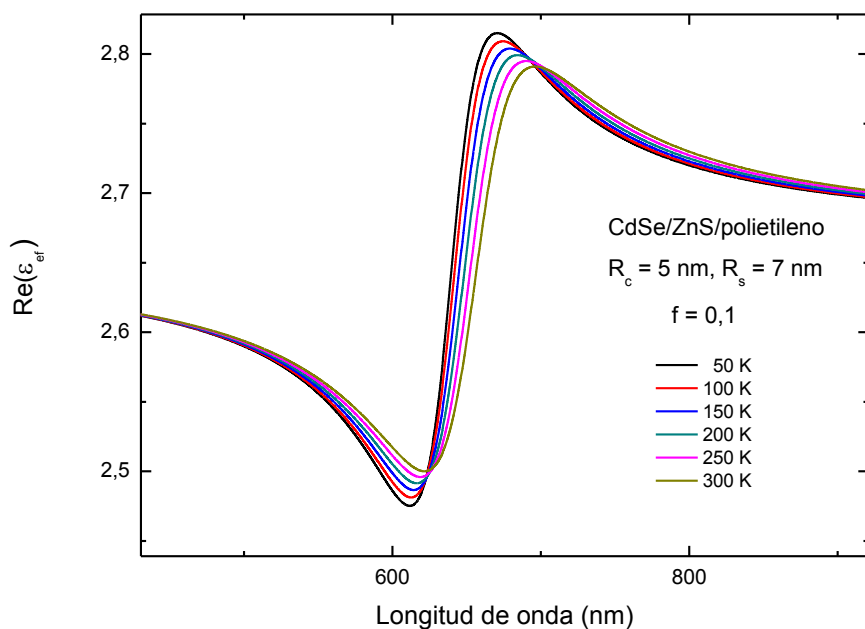


Figura 8.7 Parte real de ϵ_{ef} para distribuciones de CdSe/ZnS/polietileno con $R_c = 5 \text{ nm}$ / $R_s = 7 \text{ nm}$ y $f = 0.1$ para diferentes temperaturas en función de la longitud de onda.



Como se observa, se obtienen máximos resonantes en longitudes de onda ligeramente desplazadas al rojo e intensidades aproximadamente 10 veces mayor para $\text{Im}(\epsilon_{ef})$ con respecto a las obtenidas para $f = 0.01$; por tanto, se puede concluir que la intensidad de los máximos resonantes del core están relacionados con la fracción volumétrica de la distribución.

No se mostrarán aquí, pero otros valores de la fracción volumétrica conllevan efectos similares; por ejemplo, un incremento de la fracción volumétrica produce una intensidad superior de los máximos resonantes y un ligero desplazamiento al rojo de los picos, mientras que una disminución de ésta, produce una menor intensidad y un pequeño desplazamiento al azul de los máximos. Además, se puede deducir que las intensidades están directamente relacionadas con los valores de la fracción volumétrica. En efecto, para el tamaño de $R_s = 7 \text{ nm}$ y $f = 0.01$ la densidad de nanoshells se encuentra en torno a $6.96 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, mientras que para $f = 0.1$ la densidad es aproximadamente de $6.96 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. En consecuencia, la diferencia entre ambas es de un orden de magnitud, lo cual concuerda con las diferencias de intensidades observadas entre los nanoshells con fracción volumétrica $f = 0.01$ y $f = 0.1$.

Al igual que para el core de $f = 0.01$, en las figuras 8.8, 8.9 y 8.10 se representan la posición, FWHM e intensidad de los máximos resonantes, respectivamente, de una distribución de nanoshells de CdSe/ZnS/polietileno con $R_c = 5 \text{ nm} / R_s = 7 \text{ nm}$ y $f = 0.1$ en función de la temperatura.

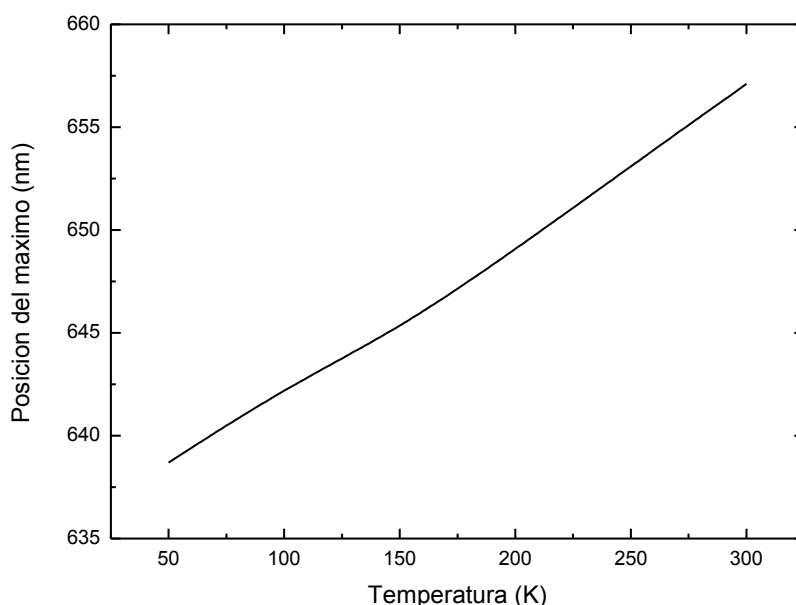


Figura 8.8 Posición de los máximos resonantes de $\text{Im}(\epsilon_{ef})$ de CdSe/ZnS/polietileno con $R_c = 5 \text{ nm} / R_s = 7 \text{ nm}$ y $f = 0.1$ en función de la temperatura.

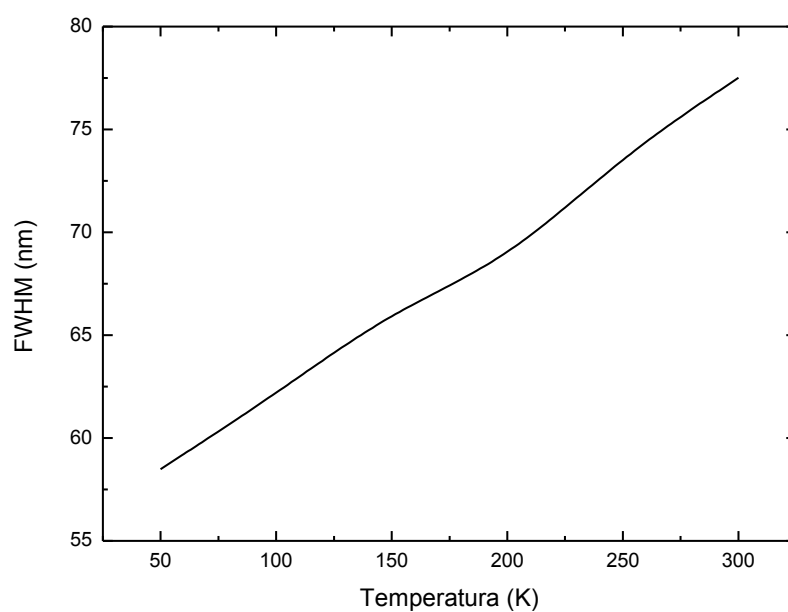


Figura 8.9 FWHM de $\text{Im}(\epsilon_{ef})$ de CdSe/ZnS/polietileno con $R_c = 5 \text{ nm}$ / $R_s = 7 \text{ nm}$ y $f = 0.1$ en función de la temperatura.

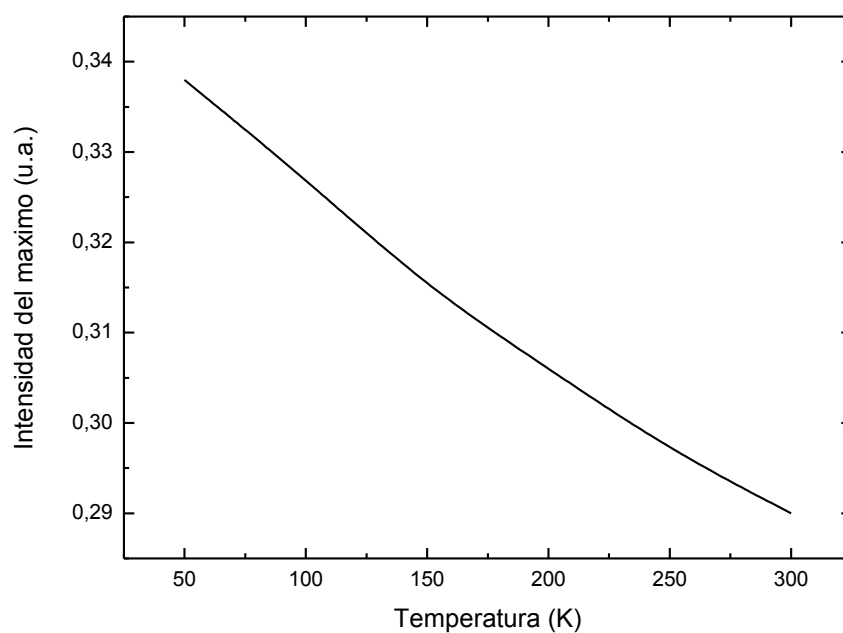


Figura 8.10 Intensidad de los máximos resonantes de $\text{Im}(\epsilon_{ef})$ de CdSe/ZnS/polietileno con $R_c = 5 \text{ nm}$ / $R_s = 7 \text{ nm}$ y $f = 0.1$ en función de la temperatura.



El comportamiento es similar al observado en las figuras 8.3, 8.4, y 8.5, las cuales eran estudiadas con un factor volumétrico $f = 0.01$. Para establecer comparaciones entre ambos factores de volumen, la posición, FWHM y la intensidad se ajustarán a una regresión lineal y se procederá a comparar las pendientes de las figuras, para facilitar su estudio. En primer lugar se agrupan las pendientes en una tabla:

	Pte. Pos_{max} (nm/K)	Pte. FWHM (nm/K)	Pte. I_{max} (u.a./K)
$f = 0.01$	0.0537	0.0456	-1.58×10^{-5}
$f = 0.1$	0.0736	0.0751	-1.937×10^{-4}

De la tabla, se extrae que un aumento de la fracción volumétrica induce unas mayores pendientes en valor absoluto sobre FWHM, posición e intensidad en función de la temperatura. Esto podría ser debido a un efecto cooperativo lineal de los fonones de los nanoshells que hay en la distribución. Un aumento en la fracción volumétrica provocaría pues, un aumento de la población de fonones que interactúan con distintas nanoshells debido a la mayor concentración volumétrica de nanoshells.

Con los resultados obtenidos, se concluye que el efecto del confinamiento es mayor que el efecto de la temperatura en las propiedades ópticas de las distribuciones de nanocristales II-VI, dado que el desplazamiento de los máximos en el rango de temperatura 50-300 K es de unos pocos nanómetros, siendo la posición del máximo, debida sobre todo, al efecto de la energía del excitón.

Por último, la variación lineal en la intensidad de los máximos de extinción con la temperatura en puntos cuánticos de CdSe se puede utilizar en sondas de termometría luminiscente, para por ejemplo, mapas ópticos de temperatura en superficies y medida de presión en superficies aerodinámicas [24].

8.4. Conclusiones.

Los efectos de la temperatura en la función dieléctrica efectiva de la distribución de nanoshells de tipo I han sido investigados utilizando la ley de Varshini y Valerini. Para cada temperatura, la función dieléctrica efectiva ha sido modelizada con la teoría de Maxwell-Garnett.

Se observa que la inclusión de confinamiento espacial en la función dieléctrica del core aporta características de especial interés para las propiedades ópticas de los nanoshells semiconductores II-VI:

1. Independientemente de las variaciones de la fracción volumétrica y de la temperatura, se observa una banda resonante en el rango del VIS.
2. La banda corresponde al ancho de banda óptico del material del core en la distribución, como se enuncia en el modelo de la energía del excitón.



3. El aumento de la temperatura de 50 K a 300 K induce un desplazamiento hacia el rojo de los máximos del core, como consecuencia, del estrechamiento del gap de energía, además de una disminución de la intensidad y un aumento de FWHM. Además la expansión térmica es despreciable.
4. El incremento de la fracción volumétrica produce un aumento de las intensidades de los máximos resonantes y un ligero desplazamiento hacia el rojo de los picos resonantes. Se sabe que la fracción volumétrica está relacionada directamente con la densidad de nanopartículas en el medio aislante.

En conclusión, estas características pueden hacer interesantes las distribuciones de nanoshell para aplicaciones de termometría luminiscente y mapas ópticos de temperatura.



Capítulo 9. Conclusiones generales.

En este trabajo se han estudiado heteroestructuras multicapas de simetría esférica, llamadas nanoshells, compuestas de semiconductores II-VI, de tipo I, es decir electrón y hueco se encuentran confinados en el core. Se espera, pues, que el excitón esté confinado en el core. Además, se utiliza la aproximación de masa efectiva con barreras de potencial infinito. Para estudiar los parámetros ópticos se utilizará la teoría de Mie en los nanoshells aisladas. En las distribuciones de nanoshells se estudiará la parte real e imaginaria de la función dieléctrica efectiva según la teoría de Maxwell-Garnett, lo cual servirá de base para un estudio futuro en las propiedades ópticas de distribuciones de nanoshells.

En el caso de nanoshells aisladas sin tener en cuenta la contribución de fonones y debido al efecto de confinamiento antes explicado, para el core se utilizará una función dieléctrica que tendrá en cuenta el confinamiento de portadores, según Webb, y para el shell se utilizará una función dieléctrica para semiconductores bulk con contribución de fonones y plasmones. Tras el estudio en el espectro visible de los máximos resonantes, se llegan a las siguientes conclusiones:

1. La posición de los máximos de extinción es debida fundamentalmente a la transición óptica $1s_e \rightarrow 1s_h$ del excitón, y por tanto, variaciones en el core serán las que produzcan mayores variaciones en los máximos, al producir cambios en la energía del excitón.
2. Cambios en parámetros de shell y aislante producen pequeñas variaciones, ya que según la teoría de Mie los parámetros ópticos son un promedio de las constantes dieléctricas de core, shell y aislante; sin embargo, al variar parámetros relativos al shell, las variaciones son muy pequeñas.

Si se tienen en cuenta la contribución de los fonones en el core, es de notar que el comportamiento de los máximos de extinción es diferente según la longitud de onda con la que se irradie al nanoshell. De esta forma, se ha llegado a las siguientes conclusiones:



1. En el espectro infrarrojo aparecen tres máximos de extinción, correspondiendo a la vibración del de los iones que forman el core, a los modos de los fonones LO del core y SO del shell, respectivamente.
2. En el espectro infrarrojo, se observa cómo el incremento del cociente R_s/R_c induce un desplazamiento al rojo de la vibración del material del core y de los modos SO del shell, mientras que los modos LO de los fonones del core induce un desplazamiento al azul.
3. En el espectro visible e infrarrojo, aumentos en el tamaño del core producen desplazamientos al rojo de los máximos de extinción. En el espectro infrarrojo esta variación se produce en el máximo debido a la vibración de la red del core y en el espectro visible la variación es debida a la variación en la energía de acoplamiento excitón-fonón.

Por último, se han estudiado distribuciones de nanoshells en el espectro visible. Para ello, se introduce el concepto de fracción volumétrica de nanoshells, y se consideran distribuciones de nanoshells de baja concentración (inferior al 1%). Esto nos permite utilizar la aproximación de función dieléctrica efectiva de Maxwell-Garnett. Se estudió la parte real e imaginaria de la función dieléctrica efectiva en un rango de temperaturas de 50 K a 300 K. Para ello en el cálculo de la energía del excitón, se introduce una dependencia de la energía con la temperatura y en la función dieléctrica del core se introduce una constante de amortiguamiento dependiente de la temperatura. Tras el estudio, se han llegado a las siguientes conclusiones:

1. Independientemente de los valores de fracción volumétrica o temperatura siempre se observa un máximo en la parte Im de la función dieléctrica efectiva en el rango del visible.
2. Un aumento de la temperatura, es consecuencia de una menor energía del excitón produciéndose desplazamientos en los máximos resonantes hacia mayores longitudes de onda (rojo). Además, al aumentar la temperatura, se produce un ensanchamiento de los máximos (FWHM) y una disminución de la intensidad de los picos resonantes.
3. Un aumento de la fracción volumétrica produce un aumento de la intensidad de los máximos resonantes, además, de un ligero desplazamiento hacia el rojo.

Por último, en este trabajo, se han realizado distintas aproximaciones al estudio de las propiedades ópticas de nanoshells semiconductores II-VI de tipo I, permitiendo una mejor comprensión de éstos para una futura aplicación médica como biomarcadores.



Anexo I.

A continuación se detalla el programa informático diseñado en Mathematica, el cual ha permitido obtener los distintos máximos resonantes estudiados durante este trabajo.

1. Programa utilizado en el capítulo 6.

Se mostrará el programa utilizado para el cálculo del coeficiente de absorción.

(* Coeficiente de absorción de un nanoshell, CdS/ZnS/polyethylene, $R_c = 3 \text{ nm}$, $R_s = 5 \text{ nm}$, rango de estudio infrarrojo (de 6000 cm^{-1} a 40000 cm^{-1} , función dieléctrica en el core de tipo Webb y función dieléctrica en shell de tipo bulk, expresión de coeficiente de absorción de Averitt, se utiliza lossy resonance ($\rho = 1$). *)

(*Definición de constantes del programa*)

$$\begin{aligned}
 \epsilon_{c,\infty} &:= 5.5; \\
 \epsilon_{s,\infty} &:= 5.2; \\
 \epsilon_a &:= 2.3; \\
 \gamma &:= 27.1; \\
 \gamma_p &:= 8.5; \\
 \omega_p &:= 69.7; \\
 \omega_{LO} &:= 349.0; \\
 \omega_{SO} &:= 269.0; \\
 \epsilon_0 &:= 8.8544 \times 10^{-12}; \\
 h &:= 6.6262 \times 10^{-34}; \\
 R_1 &:= 3.0 \times 10^{-9}; \\
 R_2 &:= 5.0 \times 10^{-9}; \\
 m_0 &:= 9.1091 \times 10^{-31}; \\
 q &:= 1.6021 \times 10^{-19}; \\
 V_c &:= \frac{4\pi R_c^3}{3}; \\
 E_{g,c} &:= 2.5 \times 1.60219 \times 10^{-19}; \\
 \rho &:= 1;
 \end{aligned}$$

(*Calculo de las masas efectivas del excitón para core *)

$$\begin{aligned}
 m_{e,c} &:= 0.19 \times m_0; \\
 m_{h,c} &:= 0.8 \times m_0; \\
 m_{ex,c} &:= \left(\frac{1}{m_{ec}} + \frac{1}{m_{hc}} \right)^{-1};
 \end{aligned}$$

(*Calculo de la energía del excitón para el core y se pasa de electronvoltios a cm^{-1} . *)



$$\omega_c := \left(\frac{E_{g,c} + \frac{h^2}{8m_{ex,c}R_c^2} - \frac{1.8q^2}{4 \times \pi \times \epsilon_0 \times \epsilon_c \times R_c}}{1.60219 \times 10^{-19}} \right) \times 8.0655 \times 10^3;$$

(*Definición de la f.dieléctrica del core según Webb con "lossy resonance" y con la conversión adecuada de cm^{-1} a s^{-1} . *)

conv:= 3×10^{10} ; (*Factor conversor de cambio de unidades*)

$$\epsilon_c := \epsilon_{c,\infty} + \frac{8q^2}{V_c \times \epsilon_0 \times m_{ex,c} \times conv^2} \times (2\rho - 1) \\ \times \left(\frac{(\omega_c^2 - \omega^2)}{(\omega_c^2 - \omega^2)^2 + 4\omega^2\gamma^2} + i \frac{2\omega\gamma}{(\omega_c^2 - \omega^2)^2 + 4\omega^2\gamma^2} \right);$$

(*Definición de la función dieléctrica del shell para materiales bulk incluyendo fonones y con la conversión adecuada de cm^{-1} a s^{-1} *)

$$\epsilon_s := \epsilon_{s,\infty} \left(1 + \frac{\omega_{Lo}^2 - \omega^2}{\omega_{To}^2 - \omega^2 - i\gamma_p\omega} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \right);$$

(*Cálculo de la absorción según Averitt*)

$$P := 1 - (R_c/R_s)^3;$$

$$\epsilon_1 := \epsilon_c (3 - 2P) + 2\epsilon_s P;$$

$$\epsilon_2 := \epsilon_c P + \epsilon_s (3 - P);$$

$$\sigma_{abs} := 8\pi^2 \omega \sqrt{\epsilon_a} R_s^3 \text{Im} \left[\frac{\epsilon_s \epsilon_c - \epsilon_a \epsilon_s}{\epsilon_s \epsilon_c + 2\epsilon_a \epsilon_s} \right];$$

$$\sigma_a = \frac{3\sigma_{abs}}{4\pi R_s^3};$$

$$Coefabs = \sigma_a;$$

(*Extracción de los datos para un espectro correspondiente a frecuencia infrarroja. *)

```
Table[{ω,Coefabs},{ω,6000,40000,10}]
```

```
Export["C:/Users/Pedro/Desktop/proyecto2/AbsCdSZnSPER3-5.dat",Table[{ω,Coefabs},{ω,6000,40000,10}]];
```

Un programa análogo cambiando la definición de coeficiente de absorción se ha utilizado para el cálculo del coeficiente de scattering.



2. Programa utilizado en el capítulo 7.

Se mostrará el programa utilizado para el cálculo del coeficiente de scattering.

(*Coeficiente de scattering de una nanoshell, CdS/ZnS/polyethylene, $R_c = 3 \text{ nm}$, $R_s = 5 \text{ nm}$, en rango visible de 50 cm^{-1} a 500 cm^{-1} , f. dieléctrica de core de tipo Webb y shell de tipo bulk y le sumamos contribución de fonones, expresión de coef. de scattering de Averitt, para core se utiliza lossy resonance ($\rho = 1$ *)

(*Definición de constantes*)

$$\begin{aligned}
 \epsilon_{c,\infty} &:= 5.5; \\
 \epsilon_{s,\infty} &:= 5.2; \\
 \epsilon_a &:= 2.3; \\
 \gamma &:= 27.1; \\
 \gamma_p &:= 8.5; \\
 \omega_p &:= 69.7; \\
 \omega_{LO,s} &:= 349; \\
 \omega_{SO,s} &:= 269; \\
 \omega_{LO,c} &:= 300; \\
 \omega_{SO,c} &:= 233; \\
 \epsilon_0 &:= 8.8544 \times 10^{-12}; \\
 h &:= 6.6262 \times 10^{-34}; \\
 R_1 &:= 3.0 \times 10^{-9}; \\
 R_2 &:= 5.0 \times 10^{-9}; \\
 m_0 &:= 9.1091 \times 10^{-31}; \\
 q &:= 1.6021 \times 10^{-19}; \\
 V_c &:= \frac{4\pi R_c^3}{3}; \\
 E_{g,c} &:= 2.5 \times 1.60219 \times 10^{-19}; \\
 \rho &:= 1;
 \end{aligned}$$

(*Calculo de las masas efectivas del excitón para core *)

$$\begin{aligned}
 m_{e,c} &:= 0.19 \times m_0; \\
 m_{h,c} &:= 0.8 \times m_0; \\
 m_{ex,c} &:= \left(\frac{1}{m_{ec}} + \frac{1}{m_{hc}} \right)^{-1};
 \end{aligned}$$

(*Calculo de la energía del excitón para el core y se pasa de electronvoltios a cm^{-1} . *)

$$\omega_c := \left(\frac{E_{g,c} + \frac{h^2}{8m_{ex,c}R_c^2} - \frac{1.8q^2}{4 \times \pi \times \epsilon_0 \times \epsilon_c \times R_c}}{1.60219 \times 10^{-19}} \right) \times 8.0655 \times 10^3;$$

(*Definición de la f.dieléctrica del core según Webb con contribución de fonones siendo "lossy resonance" y con la conversión adecuada de cm^{-1} a s^{-1} . *)



conv:= 3×10^{10} ;(*Factor conversor de cambio de unidades*)

$$\begin{aligned} \varepsilon_c := & \varepsilon_{c,\infty} + \frac{8q^2}{V_c \times \varepsilon_0 \times m_{ex,c} \times conv^2} \times (2\rho - 1) \\ & \times \left(\frac{(\omega_c^2 - \omega^2)}{(\omega_c^2 - \omega^2)^2 + 4\omega^2\gamma^2} + i \frac{2\omega\gamma}{(\omega_c^2 - \omega^2)^2 + 4\omega^2\gamma^2} \right) \\ & + \varepsilon_{c,\infty} \left(\frac{\omega_{LO,c}^2 - \omega^2}{\omega_{SO,c}^2 - \omega^2 - i\gamma_p\omega} \right); \end{aligned}$$

(*Definición de la función dieléctrica del shell para materiales bulk incluyendo fonones y con la conversión adecuada de cm^{-1} a s^{-1} *)

$$\varepsilon_s := \varepsilon_{s,\infty} \left(1 + \frac{\omega_{LO,s}^2 - \omega^2}{\omega_{TO,s}^2 - \omega^2 - i\gamma_p\omega} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \right);$$

(*Cálculo del coeficiente de scattering*)

$$P := 1 - (R_c/R_s)^3;$$

$$\varepsilon_1 := \varepsilon_c (3 - 2P) + 2\varepsilon_s P;$$

$$\varepsilon_2 := \varepsilon_c P + \varepsilon_s (3 - P);$$

$$\sigma_{sca} := \frac{128\pi^5}{3} \omega^4 \varepsilon_a^2 R_s^6 \text{Abs} \left[\frac{\varepsilon_s \varepsilon_c - \varepsilon_a \varepsilon_s}{\varepsilon_s \varepsilon_c + 2\varepsilon_a \varepsilon_s} \right]^2;$$

$$\sigma_s = \frac{3\sigma_{sca}}{4 \times \pi R_s^3} 10^6;$$

$$\text{Coefsca} = \sigma_s;$$

(*Extracción de los datos para un espectro correspondiente a frecuencia infraroja.*)

Table[{ ω , Coefsca}, { ω , 50, 500, 2}]

Export["C:/Users/Pedro/Desktop/proyecto2/CdSZnSSca35fonvis.dat",

Table[{ ω , Coefsca}, { ω , 50, 500, 2}]]];



3. Programa utilizado en el capítulo 8.

Se mostrará el programa utilizado para el cálculo de la parte imaginaria.

(*Parte Imaginaria de un tipo de distribución de nanoshells, CdSe/ZnS/polyethylene, $R_c = 3$ nm, $R_s = 5$ nm, en el rango del infrarrojo de 6000 cm^{-1} a 40000 cm^{-1} , función dieléctrica de core de tipo Webb y shell de tipo bulk, consideramos efecto de temperatura en la energía de gap de CdSe y anchura de la línea según Valerini con $T = 50$ K, sin contribución de fonones, expresión de Shivola, para core se utiliza lossy resonance*)

(*Definición de constantes*)

$$\begin{aligned}
 \epsilon_{c,\infty} &= 5.3; \\
 \epsilon_{s,\infty} &= 5.2; \\
 \epsilon_a &= 2.3; \\
 \gamma &= 27.1; \\
 \gamma_p &= 8.5; \\
 \Gamma_{inh} &= 689.6; \\
 \Gamma_{LO} &= 169.4; \\
 \sigma &= 0.573; \\
 E_{LO} &:= 179.6 \\
 k_b &= 0.695; \\
 \omega_p &= 69.7; \\
 \omega_{LO} &= 349; \\
 \omega_{SO} &= 269; \\
 \epsilon_0 &= 8.8544 \times 10^{-12}; \\
 h &= 6.6262 \times 10^{-34}; \\
 R_1 &= 3.0 \times 10^{-9}; \\
 R_2 &= 5.0 \times 10^{-9}; \\
 m_0 &= 9.1091 \times 10^{-31}; \\
 q &= 1.6021 \times 10^{-19}; \\
 V_c &= \frac{4\pi R_c^3}{3}; \\
 \Gamma &= \Gamma_{inh} + \sigma T + \Gamma_{LO} (\text{Exp}[E_{LO}/k_B T] - 1)^{-1}; \\
 \alpha &= 3.2 \times 10^{-4}; \\
 \beta &= 220.0; \\
 \rho &:= 1; \\
 E_{g,c} &:= \left(E_{g\infty,0} - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \right) \times 1.60219 \times 10^{-19}; \\
 E_{g\infty,0} &= 1.769;
 \end{aligned}$$

(*Cálculo de la energía del excitón para el core y se pasa de electronvoltios a cm^{-1} . *)

$$\omega_c := \left(\frac{E_{g,c} + \frac{h^2}{8m_{ex,c}R_c^2} - \frac{1.8q^2}{4 \times \pi \times \epsilon_0 \times \epsilon_c \times R_c}}{1.60219 \times 10^{-19}} \right) \times 8.0655 \times 10^3;$$

(*Definición de la f.dieléctrica del core según Webb con "lossy resonance" sin contribución de fonones y con la conversión adecuada de cm^{-1} a s^{-1} . *)



conv:= 3×10¹⁰; (*Factor conversor de cambio de unidades*)

$$\varepsilon_c := \varepsilon_{c,\infty} + \frac{8q^2}{V_c \times \varepsilon_0 \times m_{ex,c} \times conv^2} \times (2\rho - 1) \\ \times \left(\frac{(\omega_c^2 - \omega^2)}{(\omega_c^2 - \omega^2)^2 + 4\omega^2\Gamma^2} + i \frac{2\omega\Gamma}{(\omega_c^2 - \omega^2)^2 + 4\omega^2\Gamma^2} \right);$$

(*Definición de la función dieléctrica del shell para materiales bulk incluyendo fonones y con la conversión adecuada de cm⁻¹ a s⁻¹ *)

$$\varepsilon_s := \varepsilon_{s,\infty} \left(1 + \frac{\omega_{LO}^2 - \omega^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2 - i\gamma_p\omega} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \right);$$

(*Definición de la fracción de volumen*)

$$f := 0.01;$$

(*Definición de la f. dieléctrica efectiva según Shilova.*)

$$Q := \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_a)(\varepsilon_c + 2\varepsilon_s) + (R_c/R_s)^3(\varepsilon_c - \varepsilon_s)(\varepsilon_a + 2\varepsilon_s)}{(\varepsilon_s + 2\varepsilon_a)(\varepsilon_c + 2\varepsilon_s) + 2(R_c/R_s)^3(\varepsilon_c - \varepsilon_s)(\varepsilon_s - \varepsilon_a)}; \\ \epsilon_{ef} := \frac{\epsilon_3(1 + 2fQ)}{1 - fQ};$$

(*Estudio de la parte imaginaria*)

$$\text{Coef} = \text{Im}[\epsilon_{ef}];$$

Table[{ ω , Coef}, { ω , 6000, 40000, 10}]

Export["imef-f0.01-r1_5r2_7-T50.dat", Table[{ ω , Coef}, { ω , 6000, 40000, 10}]]];

Un programa similar se utilizará para observar la parte real.



Anexo II.

Se enumerarán, en tablas, las constantes utilizadas en el estudio de las propiedades ópticas de los nanoshells II-VI.

Tabla 1. Constantes dieléctricas a alta frecuencia, frecuencias de los fonones longitudinales ópticos y transversales ópticos, energías de gap, masas efectivas, constantes de amortiguamiento, constantes de amortiguamiento y masas de electrón y hueco de semiconductores II-VI.

Constantes	CdS	CdSe	ZnS
ϵ_{∞}	5.5	5.3	5.2
$\omega_{LO}(cm^{-1})$	300	211	349
$\omega_{TO}(cm^{-1})$	233	169	269
$E_{\infty}(eV)$	2.5	1.714	-
$\gamma(cm^{-1})$	27.5	27.5	27.5
$\gamma_p(cm^{-1})$	8.5	8.5	8.5
$\omega_p(cm^{-1})$	69.7	69.7	69.7
m_e/m_0	0.19	0.13	-
m_h/m_0	0.8	0.45	-

Tabla 2. Constantes dieléctricas a altas frecuencias de los medios aislantes.

Polietileno	Vidrio
2.3	4.64

Tabla 3. Constantes de temperatura referentes al CdSe.

Constantes	CdSe
$\Gamma_{inh}(cm^{-1})$	689.6
$\Gamma_{LO}(cm^{-1})$	169.4
$E_{g\infty,0}(eV)$	1.769
α	3.2×10^{-4}
β	220.0



Anexo III.

Congresos:

Parte de este trabajo ha sido presentado en forma de dos posters en el congreso: “*V workshop NyNa 2011*”, 21-23 septiembre, Toledo.

Título de los posters:

1º Temperature effects on the absorption properties in II-VI semiconductor core-shell nanocrystals.

2º Phonon contribution to the infrared spectra of II-VI semiconductor core-shell nanocrystals.

Autores: R M de la Cruz, C Kanyinda-Malu y P Rodríguez.

Ha sido admitido y se presentará en el futuro una parte de este proyecto en el “XIII TNT 12”, 10-14 septiembre, Madrid.

Título del poster: *Phonons Contribution to the Infrared and Visible Spectra of II-VI Semiconductor Nanoshells.*

Autores: R M de la Cruz, C Kanyinda-Malu y P Rodríguez.

Publicaciones:

Parte de este trabajo ha sido publicado en la revista Physica E, con título: “*Phonons contribution to the infrared and visible spectra of II-VI semiconductor core-shell nanocrystals*”.

Autores: R M de la Cruz, C Kanyinda-Malu y P Rodríguez.



Bibliografía.

- [1] K. J. Webb and A. and A. Ludwig, Phys. Rev. B **78** (2008) 153303.
- [2] F. Demangeot, J. Frandon, M.A. Renucci, C. Meny, O. Briot and R. L. aulombard, J. Appl. Phys. **82** (1997) 1305.
- [3] A. Sihvola, Subsurface sensing techonologies and applications **1** (200) 393.
- [4] Y. P Varshini, Physica **34** (1967) 149.
- [5] C. R. Kagan, C. B. Murray, and M. G. Bawendi Phys. Rev. B (2012), **54**,12
- [6] Li Wenhua, Xie Haiyan, Xie Zhixiong. J. Biochem. Biophys. Metods **58** (2004) 59-66
- [7] R.M. de la Cruz and C. Kanyinda-Malu, Phyica E **44** (2012) 1250
- [8] G.Jia, Y. Wang and J. Yao, Optoelectronics and Advanced materials-Rapid Communications **4** (2010) 2080.
- [9] D. Valerini, A. Cretí, M. Lomascolo, L. Manna ,R. Cingolani and M. Anni, Phys. Rev. B **71** (2005) 235409.
- [10] P. Reiss, M. Protière and L. Li, Small, **5** (2009) 154.
- [11] R.D. Averitt, S.L. Westcott and N.J. Halas, J. Opt. Soc. An. B, **16** (1999) 1824.
- [12] R. M de la Cruz, C. Kanyinda- Malu, J. Iñarrea, F.J. Clares and S.N. Santalla, Phys. Stat. Sol. (c) **6** (2009) 2097.
- [13] J.M. Oliva and S.K. Gray, Chem. Phys. Lett **379** (2003) 325.
- [14] H.C. Hulst, Scattering by *Small particles* (Dover, New York, 1981).
- [15] R. Seoudi, M. Kamal, A.A.Shabaka, E.M. Abdelrazek and W. Eisa Syntetic Metals **160** (2010) 479.
- [16] A.G. Milekhin, R.K. Roy and A.K. Pal, . Phys. D: Appl. Phys. **35** (2002) 2198.
- [17] L.E. Brus, J. Chem. Phys. **80** (1987) 4403.
- [18] P. Han and G. Bester, Phys. Rev. B **85** (2012) 041306-1.
- [19] I. López, C. Kanyinda-Malu and R.M. de la Cruz, Phys. Stat. Sol. (a) **203** (2006) 1370.
- [20] M.A. Malik, P. O'Brien and N. Revaprasadu, Chem. Mater. **14** (2002) 2004.
- [21] J.S. Steckel, J.P. Zimmer, S.Coe-Sullivan, N.E. Stott, V. Bulovic and M.D. Bawendi, Angew. Chem. Int. Ed. **43** (2004) 2154.
- [22] M.I. Vasilevsky, A.G. Rolo, M.V. Artemyev. phys. stat. sol. (b) **224**, No. 2, 599–604 (2001)
- [23] S. Nomura and T. Kobayashi, Phys. Rev. B **45** (1992) 1305.
- [24] G.W. Walker, V.C. sundar, C.M. Rudzinski, A.W. Wun, M.G. Bawendi and D.G. Nocera, Appl. Phys. Lett. **83** (2003) 3555.